

Apparate.

Eduard Jordis, *Eine Skalenbeleuchtung für Analysenwagen*. Vf. liefs ein kleines Glühlämpchen für 4 Volt Spannung an einen schwanenhalsförmigen Halter vor einem kleinen Reflektor befestigen und das Ganze in einen Fuß einsetzen. Die Lampe im Kasten der Wage vor die Skala gestellt, beleuchtet dieselbe vorzüglich. Als Stromquelle dienen zwei Akkumulatoren oder passende Elemente. Der eine von der Batterie kommende Leitungsdraht ist an einen links vom Wagekasten angeordneten Ausschalter, Steckkontakt, geführt, der nur während der Wägung geschlossen wird. (Z. f. angew. Ch. 14. 516. 21/5.)
Wox.

Sylvain Hirsch, *Bromierungsapparat*. Der App. (Fig. 1) dient zur Ausführung von Bromierungen aliphatischer SS. nach der Methode von HELL-VOLHARD-ZELINSKY. In den Kolben *a* ist der Tropftrichter *b* eingeschliften. Das 1 m lange Kühl-

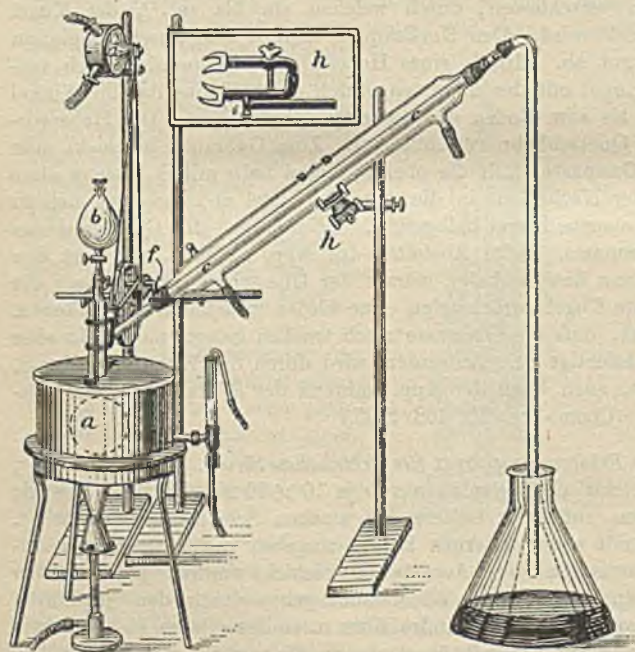


Fig. 1.

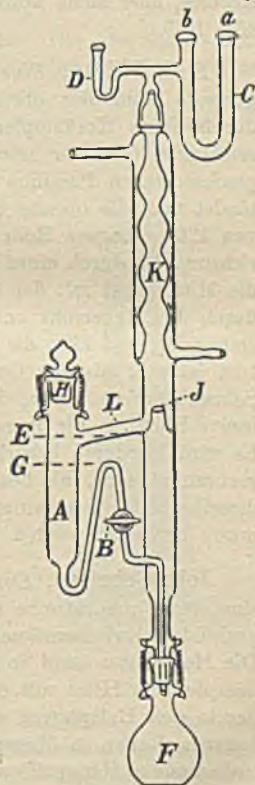


Fig. 2.

rohr *c* ist seitlich angeblasen, wird mit einem Kühlmantel umgeben u. hat oben ein engeres Rohr zu Ableitung der Bromwasserstoffdämpfe mit Asbestpapier eingedichtet.

Im Kolben befindet sich die zu bromierende S. mit rotem Phosphor, bezw. mit Phosphortribromid, in den Tropftrichter kommt das Brom. Um eine gleichmäßig u. rasch verlaufende Bromierung zu erzielen, wird der ganze App. mit Hilfe einer Turbine *d* geschüttelt. Die Turbine dreht die große Schnurscheibe *e*, auf deren gekröpften, aus Glasstab hergestellten, in Messinghülsen laufenden Achse *f* der hölzerne Hebelarm *g* sitzt. Dieser ist mit seinem Gabelende mit Hilfe eines Gummibandes am Kolben befestigt u. erteilt demselben eine hin- u. hergehende Schüttelbewegung um die Schraube *i* der Kühlerklammer *h* als Drehpunkt. Zur Erwärmung dient das mit einer länglich geschnittenen Blechscheibe bedeckte Wasserbad. (Chem.-Ztg. 25. 437. 18/5. Mitteilungen aus dem chem. Inst. der Univ. Basel.) Woy.

Jerwitz, *Neuer Fettextraktionsapparat*. Der durch Musterschutz geschützte App. Fig. 2 wird von der Firma A. HAACK-Jena hergestellt. Kölbchen *F* ist angeschliffen und wird durch die Spiralen festgehalten. Die Fettpatrone kommt durch *H* in *A*, bis *E* wird *Ä*. aufgefüllt, der erwärmte *Ä*. wird in *K* kondensiert u. fließt durch *L* nach *A* ab, da *J* ein direktes Zurücklaufen nach *F* verhindert. *C* ist ein Chlorcalciumrohr, *D* ein durch einen Tropfen Quecksilber verschlossenes Sicherheitsventil für den Fall, daß sich das Chlorcalciumrohr verstopft. Die dem App. beigegebenen, eigens für denselben konstruierten Klammern ermöglichen ein solides u. sicheres, aber nicht absolut steifes, sondern elastisches Befestigen. (Chem.-Ztg. 25. 437. 18/5.) Woy.

F. C. Thiele, *Eine Modifikation des Kipp'schen Apparates*. Das nach unten gehende Rohr der obersten Kugel eines gewöhnlichen KIPP'schen Apparates wird durch einen Korkstopfen verschlossen, durch welchen ein bis zu $\frac{2}{3}$ der Kugel reichendes Glasrohr gesteckt wird. Den Korkstopfen dichtet man durch Eingießen geschmolzenen Paraffins gut ab. Mittels eines Heberrohres u. Gummischlauch verbindet man die oberste Kugel mit der untersten, durch deren Tubus das im Winkel von 120° gebogene Rohr bis zum Boden der untersten Kugel führt. Die Hebervorrichtung ist durch einen Quetschhahn verschließbar. Zum Gebrauch beschickt man die Mittelkugel mit der Gasmasse, füllt die oberste Kugel halb mit S., hebt diese durch das Heberrohr unter Nachfüllen in die unterste Kugel ab, bis diese nahezu gefüllt ist, und läßt die oberste Kugel halbgefüllt. Beim Öffnen des Quetschhahnes tritt jetzt S. bis zur Gasmasse. Beim Abstellen des App. schließt man erst den Schraubenquetschhahn, dann den Gashahn, worauf der Überschuss der S. durch die innere Röhre in die oberste Kugel zurücksteigt, ohne wieder zurückfließen zu können. Es wird hierdurch bewirkt, daß die Gasmasse rasch trocken gelegt und nicht eher verbraucht wird, als beabsichtigt ist. Außerdem wird durch das Zirkulieren der S. dieselbe völlig ausgenutzt, auch kann der App. während der Säurefüllung mit Gasmasse beschickt werden. (Chem.-Ztg. 25. 468. 29/5.) Woy.

John Sebelien, *Ein Erhitzungsapparat für elektrische Strom*. Wie Fig. 3 zeigt, sind sechs quadratische elektrische Heizplatten von je 10×10 mm Flächengröße mit passenden Zwischenräumen auf einer isolierenden starken Schieferplatte montiert. Die Heizplatten sind je mit einem eisernen Reifen umgeben und können zum Abdämpfen der Hitze mit etwas Sand oder Asbestwolle beschickt werden. Die Polenden der in den Heizplatten eingeschmolzenen Widerstände gehen durch den genannten eisernen Reifen in überspannene Kupferschnüre über u. endigen jedes in einen mit isolierendem Handgriff versehenen Metallstöpsel, der in die vor den Heizplatten belegenen durchlöchernten Metallschienen hineinpafst. Durch die Endschrauben der beiden langen Schienen wird der App. an eine gewöhnliche Leitung für elektrische Beleuchtung gekuppelt. Stöpselt man diese beiden Leitschienen so, daß die Heizplatten parallel geschaltet werden, wie dies bei der in der Figur am weitesten nach

links stehenden Platte gezeigt ist, so gelangen die Platten auf die höchste der unter den vorhandenen Verhältnissen erreichbaren Temperatur. Bei 110 Volt Spannung in der Lichtleitung bringt man bei einem Stromverbrauche von 0,8 Ampère pro Platte in ca. 25 Minuten ein Kölbchen mit 100 cem W. zum Sieden. Werden die Platten zu je zwei hintereinander geschaltet, so bedient man sich zu diesem Zwecke der kürzeren Schienenstücke, die vor den Zwischenräumen zwischen den Heizplatten liegen. In der Abbildung zeigen die 2. und 3. Platte von links ab diese Schaltungs-

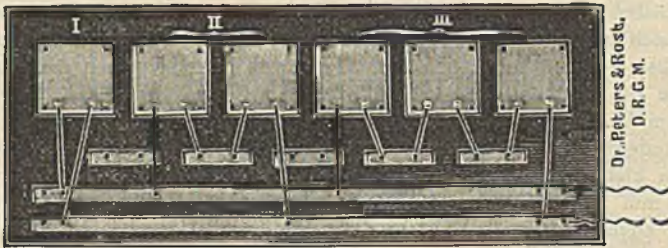


Fig. 3.

weise, wodurch die halbe Maximaltemperatur erreicht wird. Die drei am weitesten nach rechts befindlichen Platten der Abbildung zeigen, wie dieselben zu dreien hintereinander geschaltet sind. Man erreicht hierdurch ein Drittel der maximalen Temperatur. Heizplatten, die nicht benutzt werden, lassen sich durch Ausheben der Stöpsel aus dem Strome ausschalten, man kann also mit einer beliebigen Anzahl der Platten arbeiten, dieselbe auf verschiedene Temperaturen schalten, und man kann gleichzeitig in einem App. mit verschiedenen Temperaturen auf verschiedenen Platten arbeiten. Der App. ist durch Dr. PETERS & ROST, Berlin N., zu beziehen. (Chem.-Ztg. 25. 485—86. 5/6. Aas-Norwegen.) Woy.

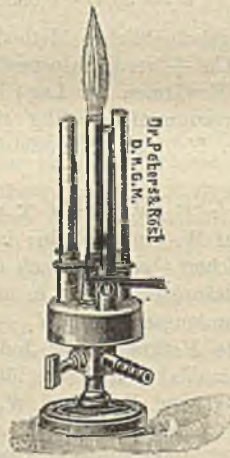


Fig. 4.

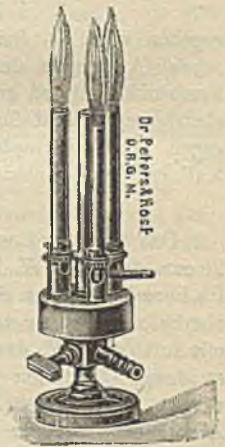


Fig. 5.

F. Stolle, *Gasbrenner für 1 und 3 Flammen mit Wechselhahn*. Dieser neue, sehr praktische Brenner vereinigt einen einflamigen und einen dreiflamigen Bunsenbrenner in einem Modell. Durch einfache Hahndrehung kann aus dem Einbrenner ein Dreibrenner hergestellt werden, wobei letzterer sich beim Verlöschen des Einbrenners selbstthätig entzündet. Umgekehrt kann auf dieselbe Weise aus dem Dreibrenner ein Einbrenner entstehen. Die Stellung des Hahnes zur Herstellung eines einflamigen, bezw. dreiflamigen Brenners ist aus den Figg. 4 u. 5 ersichtlich.

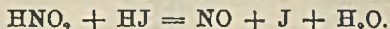
Preis des kompletten Brenners mit Wechselhahn und Luftregulierungshülsen Mark 14. Er ist den Fabrikanten: Dr. PETERS & ROST, Berlin N., Chausseestraße 3, gesetzlich geschützt. (Orig.-Mitt.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. W. Winkler, *Die Löslichkeit der Gase in Wasser*. Bei der Fortsetzung seiner früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 89. 3602; C. 91. I. 484; 92. I. 117) bestimmte der Vf. die Löslichkeit der *atmosphärischen Luft*, des *Stickoxyds*, *Kohlenoxyds*, *Methans* u. *Äthans* in W. bei Temperaturen zwischen 0 u. 100° (vgl. die zahlreichen Tabellen des Originals). — Mit Hilfe der vom Vf. bereits l. c. ermittelten Löslichkeitsverhältnisse des (atmosphärischen) Stickstoffs u. Sauerstoffs in W. ließen sich nach dem Gesetz von HENRY-DALTON der Absorptionskoeffizient u. die Löslichkeit der Luft in W. berechnen. BUNSEN hatte seinerzeit den Absorptionskoeffizienten der Luft aus der gleichen Konstanten des N und der chemischen Zus. der aus dem W. ausgekochten Luft berechnet; da er jedoch für den N zu kleine Werte gefunden hat, sind auch die von ihm angegebenen Absorptionskoeffizienten der Luft zu klein. Der Vf. hat die Mengen O und atmosphärischen N, welche 1 l W. bei 760 mm Druck u. unter der Annahme, daß die Höhe der Wassersäule verschwindend klein ist, löst, auch aus den Absorptionskoeffizienten des O u. N, sowie auf Grund des O-Gehaltes der Luft (20,96%) berechnet. BUNSEN hat angegeben, daß das aus mit Luft gesättigtem W. ausgekochte Gas, unabhängig von der beim Sättigen herrschenden Temperatur (0–23°) 34,91% O enthält; der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2851; C. 88. II. 1590) beobachtete dagegen, daß der O-Gehalt der aus W. ausgekochten Luft mit steigender Temperatur sinkt, und berechnet in Übereinstimmung hiermit stehende Werte aus den Absorptionskoeffizienten für O u. N. Aus seinen Beobachtungen folgt, daß der O-Gehalt (n) der gel. Luft zwischen 0 u. 100° durch die Gleichung:

$$n = 35,47 - 0,0338 t$$

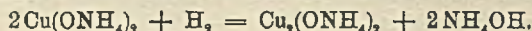
gegeben wird. — Bei der gebräuchlichen Methode für die *Darstellung des Stickoxyds* (Auffangen des aus Cu + verd. Salpetersäure entwickelten Gases in konz. Ferrosulfatlsg. und gelindes Erwärmen der Lsg.) ist das Prod. durch kleine Mengen niedrigerer Stickstoffoxyde verunreinigt; völlig einheitliches NO gewinnt man dagegen durch Zutropfenlassen 50%iger Schwefelsäure zu einer verd. wss. Lsg. von Kaliumjodid + -nitrit:



Das Stickoxyd wirkt auf W. langsam ein; innerhalb 90% Stdn. verschwanden 21 ccm des über W. befindlichen Gases. — Auch das Kohlenoxyd, das aus Na- oder Pb-Formiat + konz. Schwefelsäure entwickelt u. mit Lauge gewaschen war, reagierte oberhalb 80°, wenn auch sehr langsam, mit W. — Das aus Zinkmethyl durch Zers. mit luftfreiem W. dargestellte *Methan* enthält Jodmethylämpfe; von letzteren kann es durch Überleiten über im Vakuum ausgeglühte, granulirte Holzkohle befreit werden. — Das aus Zinkäthyl und luftfreiem W. entwickelte *Äthan* enthielt etwas Ätherdampf, welcher mittels konz. Schwefelsäure entfernt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1408–22. 8/6. [18/12. 1900*; ungar. Akad. der Wiss.] Univ.-Lab. des Hr. Prof. C. v. THAN. Budapest.)

STELZNER.

Georges Rosset, *Notiz über ein galvanisches Element mit einem durch freiwillige Oxydation mittels Luftsauerstoff regenerierbaren Depolarisator*. Das Element hat als Anodenmaterial Zink u. als Elektrolyt eine Lsg. von NH_4Cl ; der Depolarisator ist Cupriammonoxyd. Die Wirkungsweise besteht nach dem Vf. in der Oxydation des an der Kathode entladenen Wasserstoffs unter B. von Cuproammonoxyd u. Ammoniak nach dem Schema:



Die Oxydation des Cuprooxyds mittels Luftsauerstoff wird dadurch befördert, daß es an die Oberfläche des Elektrolyts tritt, um nach erfolgter Oxydation wieder herabzusinken. Nur bei starker Beanspruchung der Zellen hat der Vf. Reduktion bis zu metallischem Kupfer beobachtet, ohne daß dadurch eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit eingetreten wäre. — Eine wirksame Verminderung der Diffusion des Kupfers hat der Vf. durch Überziehen des porösen Gefäßes mit einer Ferrocyan-kupfermembran erreicht, ohne dadurch den inneren Widerstand zu vergrößern. Die elektromotorische Kraft schwankt zwischen 1,10—0,80 Volt. Die Beteiligung der Luft ergibt sich aus einem raschen Abfall der elektromotorischen Kraft bei Verhinderung des Luftzutritts. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 541—43. 20/5.) BÖTTGER.

K. Koelichen, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse*. Ähnliche Erscheinungen wie OSTWALD bei der Auflösung des Chroms (Z. physik. Ch. 35. 33. 204; C. 1900. II. 935. 1053) hat KÜSTER bei der Elektrolyse von Lsgg. von Schwefelantimon in Schwefelnatriumlsg. beobachtet. Der Vf. hat diese Erscheinung untersucht. Sie hängt zusammen mit der B. eines Überzuges von Schwefel auf der Anode, die eine Widerstandserhöhung bewirkt. Durch Zutritt von Schwefelionen wird der Schwefel unter B. von Polysulfidanionen gelöst, wodurch der Widerstand wieder kleiner, der Strom stärker wird. Dann erfolgt erneute Abscheidung von Schwefel etc. Weshalb diese Erscheinung periodisch ist und nicht immer zu einem stationären Zustande führt, ist nicht völlig aufgeklärt. Die Erscheinung ist nicht an die Ggw. von Antimon gebunden u. tritt bei Lsgg. von allen Alkalisulfiden auf. Der Vf. beschreibt einen Registrierapp., durch den die periodischen Stromschwankungen gemessen werden. Das Eintreten der Erscheinung ist abhängig von der Konzentration des Sulfids, von der Menge des Polysulfidschwefels, der Stromstärke, der Temperatur, der Anodenbeschaffenheit u. anderen, noch nicht aufgeklärten Umständen. — An der Debatte beteiligten sich COEHN, LIEBENOW u. HABER, die über ähnliche Beobachtungen berichteten, sowie OSTWALD u. NERNST. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 629—35. 23/5. Clausthal.)
BODLÄNDER.

F. Winteler, *Über die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse*. Die Perchlorate verdienen wegen der Leichtigkeit ihrer Darst. u. wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes technische Beachtung, namentlich in der Sprengstoffindustrie. Es wurde der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten, der Stromdichte, der Temperatur und des Elektrodenmaterials auf die elektrolytische Darst. von Perchloraten aus Chloraten untersucht. Die Konzentration der Lsg. an Chlorat hat unter sonst gleichen Bedingungen, solange sie nicht unter ein Minimum sinkt, keinen bedeutenden Einfluß auf die Stromausbeute. Die Ausbeute an Perchlorat steigt sehr stark mit der Stromdichte. Bei 0° ist die Stromausbeute bei einer Stromdichte von 10 Amp. auf den qdm doppelt so groß wie bei 1 Amp. Bei 20° steigt unter den gleichen Umständen die Stromausbeute von 20 auf 70%. Bei höheren Temperaturen nimmt ebenfalls die Stromausbeute mit der Stromdichte zu; es ist aber bei hohen Temperaturen die Stromausbeute sehr klein. Die Ausbeute ist bei glatten Platinelektroden wesentlich größer, als wenn die Anode mit Platinmohr bedeckt ist. Es tritt unter Bedingungen, die eine reichliche Perchloratbildung begünstigen, an der Anode ein Gas auf, das der Vf. für eine besondere Sauerstoffmodifikation, u. zwar für das *Antoxon* von SCHÖNBEIN u. MEISSNER ansieht. Es wurde versucht, ob auch direkt aus Chlorid Perchlorat entstehen kann. Es ergab sich aber, daß die Perchloratbildung vom Chlorat ausgeht, und daß sie klein ist, solange der Chloridgehalt bedeutend ist. Erst wenn dieser unter eine ziemlich tiefe Grenze gesunken ist, wird die Perchloratbildung stark. Dieselben Umstände, welche die B. von Chlorat aus Chlorid begünstigen, z. B. Zusatz von Bichromat, begünstigen auch die Perchlorat-

bildung. Zusatz von Chlornatrium befördert, Zusatz von Natriumhydrat verringert ebensoviel die Chlorat- wie die Perchloratbildung. Zu beachten ist bei Unters. der Stromausbeuten unter bestimmten Bedingungen, daß die Rkk. sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden abspielen, u. daß dort die Fl. ganz anders sauer oder alkal. reagieren kann, als in der Mitte des Bades. Es haben daher die Angaben über den Einfluß bestimmter Badzusätze nur Bedeutung, wenn die Form und der Abstand der Elektroden voneinander und von der Gefäßwand u. andere Umstände mitgeteilt werden, aus denen man Schlüsse auf die Alkalinität oder Acidität in der Nähe der Elektroden ziehen kann. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 635—42. 23/5.) BODLÄNDER.

E. H. Riesenfeld, *Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.* Wenn man in ein U-Rohr eine Lsg. eines Elektrolyten in Phenol bringt und in beiden Schenkeln das Phenol mit einer was. Lsg. desselben Elektrolyten überschichtet, so wird bei Stromdurchgang eine Konzentrationsänderung an beiden Grenzflächen eintreten. An welcher Grenzfläche eine Konzentrationsvermehrung, an welcher eine Verminderung eintritt, hängt von dem Verhältnis der Überführungszahlen des Salzes in beiden Elektrolyten ab und läßt sich aus diesem Verhältnis berechnen. Umgekehrt kann man aus der Konzentrationsverschiebung und der bekannten Überführungszahl in dem einen Medium die im anderen Medium berechnen. So ergab sich als Überführungszahl des *Jodkaliums* im Phenol die Zahl 0,81. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 644—48. 23/5.) BODLÄNDER.

K. Elbs, *Über die elektrochemische Reduktion von Ketonen.* Während durch Zinkstaub und Eg. nur diejenigen Ketone leicht reduziert werden, die zwei aromatische Reste an der CO-Gruppe enthalten, werden solche mit nur einem unmittelbar gebundenen aromatischen Rest schwer u. langsam, alle anderen gar nicht reduziert. Dagegen gelingt die elektrochemische Reduktion bei allen Ketonen unter Anwendung von Anoden und Kathoden aus Blei, wobei die Anodenfl. Sodalsg. oder 10%ige Schwefelsäure, die Kathodenfl. verd. A. ist, der mit 2% Natriumacetat oder 1% Schwefelsäure versetzt ist. Die Stromdichten sind 0,5—1 Amp. auf den qdm, die Temperatur ist 50—90°. In schwach alkal. Lsg. liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von A. u. Pinakon, rein aromatische Ketone geben sekundäre AA. In schwach schwefelsaurer Lsg. entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen Gemische aus A. und Pinakon, aus rein aromatischen Pinakone neben wenig A.; leicht veränderliche Pinakone, wie z. B. Benzpinakon, werden dabei in β -Pinakoline verwandelt. Die elektrochemische Reduktion in schwach alkal. Lsg. eignet sich besonders zur Darst. von Benzhydrol und seinen Homologen, wobei bis zu 90% Ausbeuten erhalten werden. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 644. 23/5.) BODLÄNDER.

Philippe A. Guye, *Notix über die aktiven Amylderivate.* Auf Grund der von MARCKWALD und MACKENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 478 u. 485; C. 1901. I. 666) bewirkten Reindarstellung von aktivem Amylalkohol u. der Kenntnis des Verhältnisses des Drehungsvermögens desselben und desjenigen (der Firma CLANDON), welchen der Vf. zur Darst. verschiedener Derivate benutzt hat, hat der Vf. eine Umrechnung der Werte des Drehungsvermögens durchgeführt. Der Koeffizient ist 1,305, resp. 1,309 für Derivate der Valeriansäure. Die folgenden Zahlen sind nach dem Vf. als die Werte des Drehungsvermögens von Stoffen zu betrachten, die aus reinem aktivem Amylalkohol erhalten worden sein würden:

| | <i>t</i> | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | <i>t</i> | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|----------|--------------|---------|----------|--------------|---------|
| Ameisensäureamylester | 20° | + 2,62 | + 3,04 | 70° | + 2,58 | + 2,99 |
| Essigsäureamylester | 20° | + 3,30 | + 4,29 | 57° | + 3,27 | + 4,25 |
| Propionsäureamylester | 20° | + 3,61 | + 5,20 | 67° | + 3,50 | + 5,04 |
| N-Buttersäureamylester | 20° | + 3,51 | + 5,54 | 65,6° | + 3,31 | + 5,23 |
| N-Valeriansäureamylester | 20° | + 3,29 | + 5,66 | — | — | — |
| Capronsäureamylester | 20° | + 3,13 | + 5,82 | — | — | — |
| Heptylsäureamylester | 20° | + 2,88 | + 5,76 | — | — | — |
| Caprylsäureamylester | 20° | + 2,74 | + 5,86 | — | — | — |
| Nonylsäureamylester | 20° | + 2,54 | + 5,79 | — | — | — |
| Laurinsäureamylester | 20° | + 2,03 | + 5,48 | — | — | — |
| Palmitinsäureamylester | 20° | + 1,67 | + 5,44 | 50° | + 1,51 | + 4,92 |
| Stearinsäureamylester | 20° | + 1,66 | + 5,88 | — | — | — |
| N-Valeriansäureamylester | 16,8° | + 3,90 | + 6,71 | | | |
| Isovaleriansäureamylester | 15° | + 1,70 | + 2,92 | | | |
| Racemischer Methyläthyl- essigsäureamylester | 16,8° | + 3,51 | + 6,04 | | | |
| Monochloressigsäureamylester | 22° | + 4,49 | + 3,39 | 60° | + 4,38 | + 7,20 |
| Dichloressigsäureamylester | 22° | + 3,61 | + 7,18 | 60° | + 3,46 | + 6,89 |
| Trichloressigsäureamylester | 22° | + 3,54 | + 8,27 | 60° | + 3,37 | + 7,87 |
| Monochlorpropionsäureamyl- ester | 22° | + 3,97 | + 7,09 | — | — | — |
| Benzoëssäureamylester | 22° | + 6,47 | +12,42 | | | |
| Phenylessigsäureamylester | 22° | + 4,92 | +10,13 | | | |
| Phenylpropionsäureamylester | 22° | + 2,81 | + 6,17 | | | |
| o-Toluylsäureamylester | 20° | + 5,94 | +12,24 | | | |
| p-Toluylsäureamylester | 20° | + 6,67 | +13,74 | | | |
| o-Nitrobenzoëssäureamylester | 18° | — 0,72 | — 1,71 | 75° | + 1,17 | + 2,77 |
| m-Nitrobenzoëssäureamylester | 19° | + 7,63 | +18,08 | 75° | + 5,58 | +13,22 |
| p-Nitrobenzoëssäureamylester | 17° | + 9,04 | +21,42 | 75° | + 6,29 | +14,91 |
| o-Brombenzoëssäureamylester | 16° | + 2,45 | + 6,64 | 75° | + 1,87 | + 5,07 |
| m-Brombenzoëssäureamylester | 16° | + 3,52 | + 9,54 | 75° | + 2,60 | + 7,05 |
| p-Brombenzoëssäureamylester | 16° | + 4,15 | +11,25 | 75° | + 3,07 | + 8,32 |
| o-Amidobenzoëssäureamyl- ester | 17° | + 7,80 | +16,15 | 75° | + 6,51 | +13,47 |
| m-Amidobenzoëssäureamyl- ester | 18° | + 6,46 | +13,37 | 75° | + 5,61 | +11,61 |
| p-Amidobenzoëssäureamyl- ester | — | — | — | 75° | + 5,47 | +11,32 |
| m-Toluylsäureamylester | 20° | + 6,59 | +13,57 | — | — | — |
| Äthylamyl | 17° | + 8,26 | + 8,26 | 60° | + 7,95 | + 7,95 |
| Propylamyl | 16° | + 8,40 | + 9,58 | 54° | + 8,16 | + 9,30 |
| Isobutylamyl | 20° | + 7,71 | + 9,87 | 57° | + 7,39 | + 9,46 |
| Diamyl | 21° | +15,76 | +22,38 | 78° | +15,74 | +22,35 |
| Methylester akt. Valeriansäure | 22° | +22,03 | +25,55 | | | |
| Äthylester " " | 22° | +17,59 | +22,87 | | | |
| Propylester " " | 22° | +15,29 | +22,02 | | | |
| N-Butylester akt. Valerian- säure | 22° | +13,87 | +21,91 | | | |

| | <i>t</i> | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|--|----------|--------------|---------|
| Isobutylester akt. Valeriansäure | 22° | +13,78 | +21,77 |
| Benzylesterakt. Valeriansäure | 22° | + 6,95 | +13,34. |

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 544—50. 20/5. Genf. Lab. de chimie physique.)
BÖTTGER.

R. C. Farmer, *Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation.* Die gebräuchliche Methode der Bestimmung der hydrolytischen Dissociation durch die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist namentlich dann, wenn die zu untersuchende S. oder Base in W. schwer l. ist, nicht anwendbar. Vf. schlägt eine neue Methode vor, bei der die freie S. oder Base durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln bestimmt wird.

Man schüttelt die wss. Lsg. des Salzes einer schwachen S. oder Base mit einer bekannten Menge Bzl. oder einem anderen Lösungsmittel, welches nur eines der Dissociationsprodd. auszieht. Aus der extrahierten Menge kann man den Grad der Hydrolyse des Salzes berechnen, wenn man den Verteilungskoeffizienten für die Substanz zwischen den beiden Lösungsmitteln vorher bestimmt hat. Die mit einem Salz des Hydroxyazobenzols gefundenen Werte bei verschiedener Konzentration stimmten mit denen, welche die ARRHENIUS'sche Formel fordert, überein. Es ergaben sich bei 25° folgende Mittelwerte:

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|-------|
| Verdünnung in Litern | 32 | 50 | 64 | 80 | 100 |
| Hydrolytisch dissociiert in Prozenten . . | 0,91 | 1,09 | 1,24 | 1,32 | 1,60. |

Infolge der starken Färbung des Hydroxyazobenzols wurden die Bestimmungen gravimetrisch ausgeführt, doch dürfte sich in den meisten Fällen der volumetrische Weg mehr empfehlen. Verss. mit schwachen Basen wurden noch nicht angestellt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 129. 3/6. [31/5.])
FAHRENHORST.

J. J. Kanonnikow, *Zur Frage über den kritischen Zustand.* Vf. behandelt die Frage über die Größe des kritischen Volums an der Hand vorhandener experimenteller Daten von NADESHDIN, YOUNG, RAMSAY u. YOUNG, BATELLI, GOLYZYN u. anderen, welche er in etwa folgendem Resumé zusammenfaßt: 1. Das experimentell gefundene kritische Volum ist gleich dem Doppelten der Größe *b* in der Formel von VAN DER WAALS. — 2. Die VAN DER WAALS'sche Größe *b* steht in bestimmter Relation zum wahren, von den Molekülen eingenommenen Raum. Es ist $b = 4\sqrt{2} r d$,

worin *r* die LORENZ-LORENTZ'sche Konstante $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$, *d* die theoretische Dichte des Stoffes bezeichnen. — 3. Im kritischen Punkt findet eine Veränderung der Wertigkeit des Kohlenstoffs und Sauerstoffs statt, wobei ersterer sechs, letzterer vier- bis sechswertig werden kann. — 4. Im kritischen Punkt hat ein Stoff denselben Zustand u. dieselbe Struktur, wie in verd. Lsgg. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 197—230. 13/5. [Jan.] Kasan.)
DAUGE.

G. Bredig, *Über die Chemie der extremen Temperaturen.* Der Vf. bespricht zusammenfassend die Methoden der Messung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen, die Mittel zu ihrer Erreichung, die Gründe, weshalb die praktisch erreichten Temperaturen meist hinter dem theoretischen Quotienten von Reaktionswärme und Wärmekapazität erheblich zurückbleiben, und die Frage, in welchem Sinne sich die chemischen Erscheinungen bei extremen Temperaturverschiebungen verschieben. Bei hohen Temperaturen wiegen die endothermen, bei tiefen die exothermen Systeme vor, während bei letzteren viele endotherme Systeme instabil sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erleiden mit sinkender Temperatur eine sehr große Verzögerung,

wodurch gerade viele instabile Verbb. scheinbar beständig werden. Dem thermodynamischen Gesetze, daß tiefere Temperaturen Prozesse begünstigen, bei denen Wärme frei wird, entspricht es auch, daß nach QUINTON in den früheren heißeren Perioden der Erde diejenigen Tierarten vorherrschten, welche wenig oder gar keine Wärme entwickelten, während mit zunehmender Abkühlung der Erde die Tiere mit stärkerer positiver Wärmeentwicklung in den Vordergrund treten. — Die Abhandlung ist sehr fesselnd geschrieben und auch abgesehen von den mannigfachen Anregungen, die sie bietet, durch die Fülle der Litteraturnachweise von großem Nutzen. (Leipzig 1901. S. Hirzel. 32 SS. Sonderabdruck aus der Physikalischen Zeitschr. 2.)

BODLÄNDER.

R. Abegg, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten*. Auf Anregung des Vfs. hat STEELE die Methode ausgearbeitet und über die Ergebnisse berichtet (Proceedings Chem. Soc. 17. 5; C. 1901. I. 492). Wird die Lsg. eines Salzes von der eines zweiten Salzes mit gleichem Anion über- oder unterschichtet, so wird die Grenze zwischen beiden Lsgg. bei Stromdurchgang scharf bleiben, wenn das Kation in der der Anode zugewandten Lsg. langsamer wandert. Wird an der anderen Seite die Lsg. mit der eines Salzes von gleichem Kation über- oder unterschichtet, so bleibt auch hier die Grenze scharf, wenn die der Kathode zugewandte Lsg. das langsamer wandernde Anion enthält. Die Grenzen lassen sich auch ohne Anwendung gefärbter Salze als Indikatoren an der verschiedenen Lichtbrechung der verschiedenen Lsgg. leicht erkennen, und ihre Verschiebung läßt sich messen. Dadurch und durch die Möglichkeit, die untersuchte Lsg. gelatinefrei und nur die Indikatorlsgg. gelatiniert zu benutzen, unterscheidet sich die Methode von der von MASSON (Z. physik. Ch. 29. 501). Das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen sich die beiden Grenzen fortbewegen, giebt das Verhältnis der beiden Ionenbeweglichkeiten des mittleren Elektrolyten. (VIII. Hauptvers. d. D. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 618—22. 16/5.)

BODLÄNDER.

Cl. Immerwahr, *Berichtigung*. Es wird eine irrtümliche Zahlenangabe der Arbeit: „Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen“. (Z. f. Elektrochemie 7. 481; C. 1901. I. 769) richtig gestellt. (Z. f. Elektrochemie 7. 625. Breslau 16/5.) BODLÄNDER.

T. Ericson-Aurén, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen*. (Z. anorg. Ch. 27. 209—53. 21/5. [29/3.]. — C. 98. II. 1005.) RUFF.

Ed. Schär, *Über physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxysalze in ihren Lösungen*. Die Abhandlung beschäftigt sich eingehend mit den Farbenveränderungen der Eisenoxysalze, welche schon häufig das Interesse der Chemiker (wie SCHÖNBEIN, FLÜCKIGER, WIEDEMANN) erweckt und zu Unterss. angeregt haben. Es handelte sich bei den vorgenommenen Verss. insbesondere um näheren Aufschluß über folgende Punkte:

1. Einfluß der hydrolytischen Dissociation auf die Färbung von Ferrisalzlsgg. verschiedener Stärke bei Verdünnung (in gewöhnlicher Temperatur), sowie bei Erwärmung der verd. Lsgg. — 2. Art der durch Dissociation, bezw. durch Verd. und Erhitzung wss. Lsgg. bewirkten Färbungen im Vergleiche zu den bei alkoh. Lsgg. auftretenden Färbungen und Lsgg. — 3. Farbveränderungen (bezw. Dissociationserscheinungen) bei Erwärmung alkoh. Lsgg. — 4. Einfluß des W. und des A., sowie der Erwärmung auf die Intensität gewisser chemischen Rkk. der Ferrisalze. — 5. Einfluß der Haloidsalze auf Färbung (Dissociationsverhältnisse) bei wss. und alkoh. Lsgg. — 6. Einw. der SO₂ auf die Färbung, sowie auf einzelne Oxydationswirkungen von Ferrisalzen. — Für die vergleichende Feststellung der beobachteten Färbungen wurde die RADDE'sche internationale Farbentafel benutzt. Da eine kurze Wiedergabe der zahlreichen Beobachtungen im Rahmen des Centralblatts nicht mög-

lich ist, so muß auf das Original verwiesen werden. (Arch der Pharm. 239. 257 bis 283. 25/5. [31/3.]. Straßburg. Pharm. Univ.-Inst.)
 v. SODEN.

William Duane, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen* (Figg. 6, 7, 8). Es werden zwei Methoden beschrieben, nach denen man den Verlauf einer Rk. durch physikalische Hilfsmittel verfolgen kann. Die erste Methode beruht auf der Änderung des Brechungsindex, die zweite auf der des Volums eines in einer Umsetzung begriffenen Systems. Bei der ersten nur auf durchsichtige Medien anwendbaren Methode wird folgendes Prinzip benutzt. Man läßt durch einen senkrecht auf der Ebene der Zeichnung (Fig. 6) befindlichen Schlitz *S* Licht durch die Sammellinse u.



Fig. 6.

das Rohr *abcd* gehen. *ab* u. *cd* sind planparallele, aber gegeneinander etwas geneigte Glaswände; die Glasplatte *ac* teilt das Gefäß in zwei keilförmige Kammern. Das Licht, das neben *abcd* vorbeigeht, wirft auf einen Schirm das Bild *S*₂ des Schlitzes *S*, während das Licht, das durch *abcd* geht, das Bild *S*₁ giebt. Ändert sich während einer Rk., der nur die Fl. in einer der beiden Kammern, z. B. *acd* unterliegt, deren Brechung, so wird das Bild *S*₁ sich gegen *S*₂ verschieben. Diese Verschiebung ist ein Maß der chemischen Rk. Sie wird gemessen, indem man eine photographische Platte an Stelle des Schirmes bringt und mit passender gleichmäßiger Geschwindigkeit bewegen läßt. Es zeichnen sich auf der Platte die Bilder *S*₁ u. *S*₂ in Form von Linien auf, deren Abstand sich im Verlauf der Rk. ändert (Fig. 6).

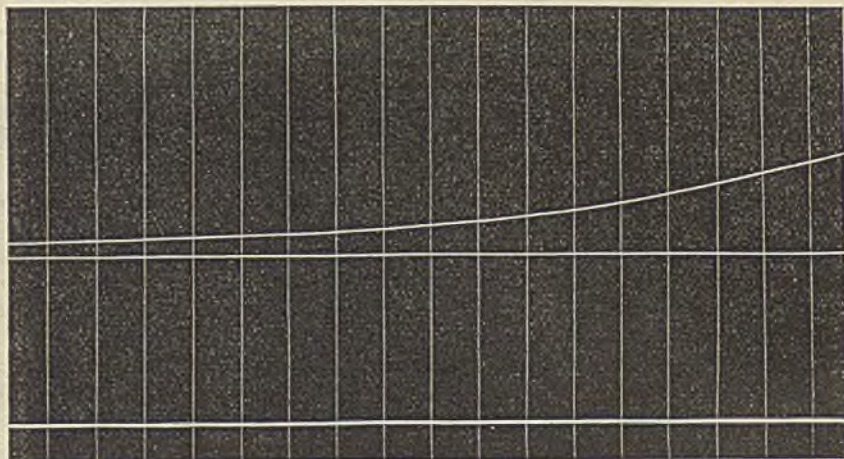


Fig. 7.

Nachdem die Rk. beendet ist, bleiben die Bilder *S*₁ und *S*₂ gleich weit entfernt, und die von ihnen gezeichneten Kurven sind parallele Grade, deren Abstand den Einfluß der beendeten Rk. ergibt. Man teilt die Platte durch vertikale Linien, die die Geschwindigkeit angeben, mit der sich die Platte bewegt hat: Die Figur giebt die Kurven, die bei Inversion einer 25%igen Rohrzuckerlsg. durch Salzsäure erhalten wurden. Es läßt sich aus ihnen der Fortgang der Inversion bestimmen. Der Rohr-

zuckergehalt nahm, wie sich aus den Kurven ergibt, in 225 Minuten von 25% auf 3,23% ab; jeder vertikale Strich entspricht 15 Minuten. Für die Berechnung wurde angenommen, daß die Änderung des Brechungsindex der Abnahme des Rohrzuckergehaltes proportional ist. Es ergaben sich nach der GULDBERG-WAGE'schen Formel für die Konstante k : 2,3026 Werte, die von 0,00535 bei 25% auf 0,00385 bei 3,23% regelmäßig abnehmen. Diese Abweichung von der theoretischen Konstanz führt der Vf. auf einen etwas großen Gehalt der Lsg. an Salzsäure zurück.

Für die Verfolgung des Reaktionsverlaufes aus der Volumänderung benutzt der Vf. den App. Fig. 8. Die zu untersuchende Lsg. wird von *C* aus in die Spirale eingefüllt, so daß sie bis in die Kapillare *AB* tritt. In das Gefäß *A* bringt man Quecksilber oder eine andere mit der Versuchsfl. nicht mischbare und nicht reagierende Fl. Man verlegt die Grenze zwischen Quecksilber und wss. Lsg. in die

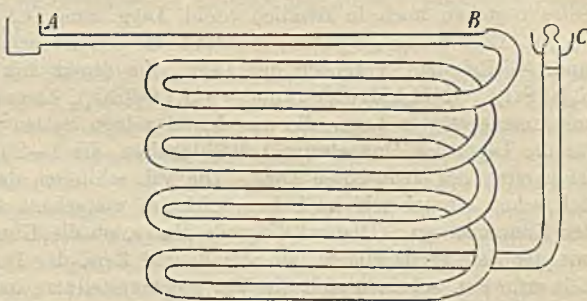


Fig. 8.

Nähe von *A*, wenn die Lsg. sich während der Rk. kontrahiert, oder an das entgegengesetzte Ende der Kapillare *AB*, wenn eine Ausdehnung stattfindet. Die Spirale befindet sich in einem gut funktionierenden Thermostaten. Die Verschiebung der Grenze während der Rk. kann nach irgend einer von den Methoden graphisch aufgenommen werden, nach denen Thermometerkurven geschrieben werden. Auch zur Prüfung dieser Methode diente die Inversion von Rohrzucker. Die Länge der Kapillare war 36 cm, der Querschnitt 1 qmm, die Spirale faßte etwa 100 ccm Lsg., die Temperatur war 25,872°. Auch hier nahm die Inversionskonstante ab, und zwar von 0,00318 bei 25% Rohrzucker auf 0,00245 gegen Schluß der Rk. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 11. 349—56. Univ. of Colorado. Mai.) BODLÄNDER.

Thomas Bayley, *Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolum und Schmelzpunkt*. Es werden Berechnungen über das Verhältnis dieser Größen bei den einzelnen Elementen mitgeteilt. Welches Gesetz der Vf. aus den Zahlen ableiten will, ist dem Ref. nicht verständlich. (Vgl. Chem. News 80. 282; C. 1900. I. 163. 24/5.) (Chem. News 83. 243—45. 24/5.) BODLÄNDER.

Henry C. Jones und B. Palmer Caldwell, *Beitrag zum Studium wässriger Lösungen von Doppelsalzen*. IV. *Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate*. (Vgl. JONES und KNIGHT, Amer. Chem. J. 22. 110; C. 99. II. 602.) Es wurde durch Leitfähigkeitsmessungen geprüft, ob Salze, welche zusammen als Molekülverb. krystallisieren, auch in ihren gemeinsamen Lsg. noch ganz oder zum Teil miteinander verbunden seien. Es wurde die Leitfähigkeit einer gemischten Lsg. unter der Annahme, daß die Komponenten sich nicht verbinden, nach den von MAC GREGOR gegebenen Formeln aus der Leitfähigkeit der Komponenten berechnet und mit der gefundenen verglichen. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden zum Teil von den Vf. ausgeführt, zum Teil der Litteratur entnommen. Von den Jodiden zeigten das *Kaliumkadmiumjodid* und *Strontiumkadmiumjodid* noch in Verdünnungen von 1:2000 die Existenz von Doppelsalzen, die sich bei steigender Verdünnung immer mehr spalten. *Kaliummercuricyanid*, $K_2Hg(CN)_4$, ist in den Lsgg. als ungespaltenes Doppelsalz vorhanden,

das auch bei der Verdünnung sich nicht merklich spaltet. Von den Nitraten wurden die *Doppelnitrate von Praseodymium und Neodymium* untersucht. Die Leitfähigkeit des Neodymiumnitrats ist etwa 30% größer als die des Praseodymiumnitrats. Das Ammoniumdoppelsalz des Praseodymiums ist schon in $\frac{1}{20}$ -n. Lösung völlig in seine Komponenten gespalten, das des Neodymiums in $\frac{1}{100}$ -n. Lsg.

Von den *Doppelsulfaten* wurden die des *Ammoniums und Magnesiums*, des *Ammoniums und Kupfers*, des *Ammoniums und Ferroisens*, des *Ammoniums und Kadmiams*, des *Ammoniums und Nickels* u. des *Kaliums und Nickels* untersucht. Alle Salze bestehen noch in ziemlich verd. Lsgg. zum Teil u. sind anscheinend erst in $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg. völlig gespalten, während die Alaune schon in $\frac{1}{200}$ -n. Lsg. gespalten sind. — Bei dem Vergleich der Lsgg., die direkt aus den Doppelsalzen $\text{K}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ hergestellt waren, mit den gleich zusammengesetzten Lsgg., die aus den einzelnen Salzen bereitet waren, ergeben sich für die Lsgg. der Doppelsalze Leitfähigkeiten, die 1—2% kleiner waren als die Leitfähigkeiten der gemischten Lsgg. Die Vf. schlossen daraus, daß Doppelsalze, die sich schon einmal gebildet haben, nicht so weitgehend sich spalten wie Mischungen der Komponenten. (Die naheliegende Frage, ob die Unterschiede beider Lsgg. nicht mit der Zeit verschwinden, ob die B. und Zers. der Doppelsalze nicht eine gewisse Zeit erfordert, scheinen sich die Vf. nicht gestellt zu haben. Ref.)

Auch durch kryoskopische Unters. der Lsgg. der einzelnen Salze und ihrer Gemische haben die Vf. die Ggw. der ungespaltenen Doppelsalze in den Lsgg. nachgewiesen. Untersucht wurden $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, K_2CdJ_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{NO}_3)_6$. Kadmiumsulfat, Kaliumkadmiumjodid, Praseodymiumnitrat u. Ammoniumpraseodymiumnitrat zeigen bei der Verdünnung nicht eine regelmäßig ansteigende Molekularerniedrigung, sondern ein deutliches Minimum in etwa 0,2-n. Lsg. Bei Zunahme der Konzentration steigt die Molekularerniedrigung ziemlich beträchtlich. (Amer. Chem. J. 25. 349—90. Mai. JOHN'S Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

C. T. Heycock und F. H. Neville, *Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer-Zinn-Legierungen*. Die Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN, STANFIELD und den Vf. über die Erstarrungskurven von Kupfer-Zinn-Legierungen ergeben keine einfachen Verhältnisse. Die Untersuchung der Abkühlungskurve der Legierungen vor und nach der Erstarrung zeigt an einigen Stellen der Kurve, die der festen Legierung angehören, eine Wärmeentwicklung. Auch das photographische Bild des durch Ätzmittel oder mäßige Erwärmung der Platten hervorgerufenen Reliefs zeigt gewisse Unregelmäßigkeiten, insofern auch die in der Grundmasse vorhandenen größeren Krystalle nicht, wie man erwarten sollte, einfach sind, sondern aus verschiedenen Stoffen aufgebaut zu sein scheinen. Diese Beobachtungen fanden ihre beste Deutung durch die Anschauungen, welche ROOZEBOOM (Z. physik. Ch. 30. 473; C. 1900. I. 8) über das Auftreten fester Lsgg. bei gewissen Temperaturen und ihren Zerfall bei tieferen Temperaturen entwickelt hat. Um diese Anschauungen zu prüfen, erwärmten die Vf. in einem Zinnbade verschiedene Proben derselben Kupfer-Zinn-Legierung in Reagensröhren aus Jenerser Glas und schreckten sie, nachdem das Zinnbad bestimmte, unter dem F. der Legierungen liegende Temperaturen erreicht hatte, durch Werfen der Reagensröhren in k. W. ab. Bei der mkr. Untersuchung des durch Erwärmen der geschliffenen Platten hervorgerufenen Reliefs zeigte sich, daß bei den Temperaturen, bei denen die Abkühlungskurve der festen Legierung eine Wärmeentwicklung aufwies, sich das Gefüge der Legierung änderte. Die schnell gekühlten Proben zeigten ein anderes Aussehen als die langsam gekühlten, weil erstere noch gewisse Mischkrystalle oder Verbb. enthielten, die beim langsamen Kühlen zerfielen. Das, was das Abschrecken gezeigt hatte, wurde auch durch die Erwärmung einzelner Proben auf Temperaturen, die tiefer lagen als der F. bestätigt. Es kann

dabei durch Erwärmung und Abschrecken das ursprüngliche Gefüge der Legierungen zum Verschwinden gebracht werden, indem Krystalle, die vorher verschiedene Zusammensetzung und verschiedenes Gefüge besaßen, eine feste Lsg. bilden, die durch Abschrecken erhalten bleibt. Erwärmt man aber wieder und läßt langsam abkühlen, so tritt die ursprüngliche Zeichnung wieder auf. Die Zeichnungen, welche langsam gekühlte Proben zeigen, lassen deshalb nicht immer die Vorgänge in den einzelnen Stadien der Abkühlung erkennen; sie geben nur das schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur erreichte Gleichgewicht. Durch Abschrecken kann man den bei einer bestimmten höheren Temperatur herrschenden Zustand festhalten. (Proc. Royal Soc. London 68. 171—78. [28/2.*])
BODLÄNDER.

Adolf Heydweiller, *Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung*. LANDOLT (Z. physik. Ch. 12. 1; C. 93. II. 315) hatte bei der Untersuchung dieses Gegenstandes bei gewissen Rkk., die in zugeschmolzenen Glasgefäßen erfolgten Gewichtsänderungen beobachtet, die zwar klein waren, aber die Grenzen der Beobachtungsfehler überschritten. Der Vf. untersuchte in ähnlicher Weise wie LANDOLT einzelne Rkk. in zugeschmolzenen Gefäßen u. fand gleichfalls in einzelnen Fällen Gewichtsabnahmen, die weit größer waren, als die erkennbaren Fehlerquellen möglich erscheinen ließen. Bei einem Gesamtgewicht der eingeschlossenen Flüssigkeit von etwa 200 g wurden nur in zwei Fällen nach der Rk., die durch Umgießen der in einem Schenkel des Π -förmigen Gefäßes befindlichen Lsg. in die in dem anderen Schenkel befindliche Lsg. bewirkt wurde, eine innerhalb der Fehlergrenzen bleibende Gewichtszunahme von 0,014 u. 0,019 mg beobachtet, in den anderen 18 Fällen eine Gewichtsabnahme bis zum Betrage von 0,217 mg. Eine sichere Gewichtsabnahme wurde in 5 Fällen konstatiert, und zwar bei der Einw. von Eisen auf Kupfersulfat in saurer oder basischer, nicht in neutraler Lsg., bei der Auflösung von saurem Kupfersulfat und bei der Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Kupfersulfat.

Bei der Einw. des Eisens auf Kupfersulfatlsg. tritt eine Abnahme der magnetischen Permeabilität, die, wenn eine Beziehung zwischen elektromagnetischen Kräften und der Schwerkraft die Ursache der Gewichtsänderung ist, eine Gewichtszunahme hätte erwarten lassen. Die beobachtete Gewichtsabnahme spricht gegen die Wirksamkeit einer solchen Beziehung. Die Gewichtsabnahme entspricht einer Abnahme der freien äußeren Energie des Systems; vielleicht hängt sie damit zusammen, daß bei den Rkk. eine Abnahme der freien inneren Energie erfolgt; es müßte dann bei der Rk. mehr Wärme entwickelt werden als der Abnahme der freien inneren Energie, die ohne Arbeitsleistung erfolgt, entspricht. (Ann. der Physik [4] 5. 394—420. Breslau. Physikalisches Inst.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Leonh. Wacker, *Ventilierter Schwefel (Zolfo ventilato)*. Zur Bekämpfung der durch den Pilz *Oidium* verursachten Blattkrankheit der Weinrebe wird fein verteilter Schwefel verwendet. Hierbei ist der Feinheitsgrad des Schwefels von größter Bedeutung, da der grobe Schwefel beim Ausstreuen und Bestäuben der Blätter zu Boden sinkt und dadurch verloren geht, und nur der feinere Staub sich gleichmäßig über die Blätter der Rebstocks verteilt. Zuerst verwendete man Schwefelblumen, dann gemahlene und gesiebte Roh- und raffinierten Schwefel. Neuerdings kommt der „ventilierte Schwefel“ immer mehr in Aufnahme. Die Operation des Ventilierens geschieht in der Weise, daß fein gemahlener Schwefel durch ein Paternosterwerk gehoben u. demselben bei dem darauf folgenden Herabsinken ein kräftiger Luftstrom entgegengeführt wird. Die Luft trägt den staubförmigen Schwefel in große Lagerkammern, während grobe Teile sofort zu Boden fallen. Der Ventilator wird

nicht mit Luft, sondern mit einem Gas oder Gasgemisch gespeist, das möglichst wenig Sauerstoff enthält, um Explosionen des Schwefelstaubes zu verhüten. Es können direkt Feurgase verwendet werden. Der so erhaltene Schwefelstaub ist von blafs-gelber Farbe und sieht dem präzipitierten Schwefel sehr ähnlich. Der Aschengehalt beträgt etwa 1%.

Zur Feststellung der Feinheit dient das „Chancel“-Rohr, eine einseitig geschlossene Glasröhre von 20—25 cm Länge und ca. 1 cm Weite, abgeteilt in 100 Teilstriche. 5 g Schwefelstaub werden in das Rohr eingebracht, mit Schwefeläther bis zur Marke 100 aufgefüllt, geschüttelt und das vom Schwefel eingenommene Vol. in Graden abgelesen. Das Ablesen findet statt, sobald ein Aufhören des Niedersetzens des Schwefels im senkrecht gehaltenen Rohr bemerkt wird. Gewöhnlicher gemahlener und gesiebter Schwefel hat 50—55° Chancel, feine, gesiebte Sorten bis zu 70—75°, selten mehr, ventilierter Schwefel 90—95°. Bei genauen Bestimmungen benutzt man Seide-siebe. Es läge im Interesse der Industrie, Vereinbarungen bezüglich eines einheitlichen Chancel-Rohres, einheitlicher Siebe, sowie des zu verwendenden Ä. und der einzuhaltenden Temperatur zu treffen, da bisher die mit ein und demselben Staube in verschiedenen Röhren und verschiedenen Laboratorien erhaltenen Resultate noch recht wechsell. Vf. macht ferner Angaben über Gewinnung, Handelsbezeichnungen und Aschengehalte sizilianischen Schwefels. (Chem.-Ztg. 25. 459—60. 25/5.) Woy.

N. A. Orlow, *Über die Zusammensetzung des käuflichen amorphen Bors.* MOISSAN fand in einem 1895 von ihm nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode gewonnenen amorphen Bor ca. 50% freies Bor, ferner Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure. Bei Anwendung von Magnesiumpulver erhielt er ein bedeutend reineres Präparat. Im käuflichen Borium amorphum werden die gleichen Beimengungen zu erwarten sein, wie im Präparate von MOISSAN. Vf. fand in einem MERCK'schen Präparate glasähnliche Körnchen von B_2O_3 , einen geringen Gehalt an Eisen und 9,81 und 8,32% W., im Mittel 9,07%, was 20,83% H_3BO_3 entsprechen würde. Das W. ist bei 110° nicht flüchtig. Das amorphe Bor wurde bei 110—115° getrocknet, in ein Schiffchen geschüttet, dasselbe in ein Elementar-analysenrohr gebracht und darauf das W. im Luftstrome wie bei einer Elementar-analyse bestimmt, jedoch nur erhitzt, bis das Bor zu glimmen anfang, um die Oxy-dation des Borwasserstoffs zu vermeiden. FITTICA scheint (Chem.-Ztg. 25. 259; C. 1901. I. 971) ein amorphes Bor gleicher Zus. wie das von MOISSAN verwendet zu haben, welches zwar als ein recht gutes angesehen werden kann, zu den Experimenten FITTICA's jedoch nicht geeignet sein dürfte. (Chem.-Ztg. 25. 465. 29/5. Pharmaz. Lab. der kaiserl. Univ. zu Kasan.) Woy.

S. A. Tucker und H. R. Moody, *Die Darstellung einiger neuen Metallboride.* Vf. beschreiben die B. und Eigenschaften der Boride des Zirkons, Chroms, Wolf-rams u. Molybdäns. Die Verbb. entstehen bei der Einw. eines Stroms von 200 bis 275 Ampère u. 60—75 Volt auf die Mischung der Metalle mit Bor im elektrischen Ofen. Es sind harte, krystallinische, spezifisch schwere Körper, welche sehr hoch schmelzen und durch SS. nicht leicht angegriffen werden. Die erhaltenen Verbb. besitzen die Formeln Zr_3B_4 , CrB , WB_2 u. Mo_3B_4 . Da die Boride des Kupfers und Wismuts nicht erhalten werden konnten, so scheint es, daß Bor große Affinität zu den Gliedern der Eisengruppe, nicht aber zu denen der Kupfergruppe besitzt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 129—30. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

G. Bredig, *Das Wasserstoffsperoxyd als Säure.* (Nach Verss. von CALVERT.) Der Nachweis, daß Wasserstoffsperoxyd eine S. ist, wurde auf verschiedenen Wegen erbracht. Es wird Wasserstoffsperoxyd aus wss. Lsg. durch Äther in weit ge-ringerem Maße extrahiert, wenn man zu der Lsg. ein Alkali setzt. Der Gefrierpunkt

von Natronlauge wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht erniedrigt. Die Geschwindigkeit der Verseifung des Äthylacetats durch Alkali wird verringert, wenn man das Alkali durch Wasserstoffsuperoxyd neutralisiert. Die Leitfähigkeit von Alkalien wird durch Wasserstoffsuperoxyd erniedrigt, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, die infolge der Salzbildung verschwinden. Die Beweglichkeit der Anionen des Wasserstoffsuperoxyds ist 45. Dafs Wasserstoffsuperoxyd ein Anion bildet, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert, wurde durch ein einem Vorlesungsvers. von NOYES und BLANCHARD (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 726; C. 1901. I. 8) nachgebildetes Verf. direkt gezeigt. Das Wasserstoffsuperoxyd ist demnach eine schwache, aber ausgeprägte S., und seine Salze sind etwa eben so stark hydrolysiert, wie die der unterchlorigen S. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 622—24. 16/5.)

BODLÄNDER.

E. H. Kraus, *Über einige Salze der seltenen Erden*. I. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Bei 80° wurden aus verd. wss. Lsg. folgende zwei Salze dieser Reihe nach langsamem Verdunsten in guten Krystallen erhalten: 1. *Cersulfat*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Vollkommen farblose, durchsichtige, monokline Prismen, häufig nach (100) verzwilligt, 1,4656 : 1 : 1,1264, $ac = 102^\circ 40'$. Gute basale (001) Spaltbarkeit. Ziemlich starke Doppelbrechung. D. 3,160. 2. *Praseodymsulfat*, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Blafgrüne Krystalle, isomorph 1., 1,445 : 1 : 1,1157, $ac = 101^\circ 16'$. Alles andere wie bei 1. Beide Salze sind in W. ziemlich schwer l., die mit W. erzielten Ätzfiguren sprechen für die prismatische Klasse des monoklinen Systems. D. 3,173. — II. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Vollkommener Isomorphismus, aber nicht überall dieselben Formen. 3. *Yttriumsulfat*, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Bei $35-40^\circ$ aus dem in verd. H_2SO_4 gelösten Oxyd schöne farblose durchsichtige Krystalle von kurz- oder auch langprismatischem Habitus. Monoklin, 3,0284 : 1 : 2,0092, $ac = 118^\circ 25'$. Spaltbarkeit nach der Basis sehr vollkommen, nach (10 $\bar{1}$) vollkommen. Nach (100) Zwillinge. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. 4. *Praseodymsulfat*, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Darstellung wie bei 3., aber bei $20-25^\circ$. Mehr tafeliger Habitus. Zwillinge nach (100). Monoklin, prismatisch, 2,9863 : 1 : 1,9995, $ac = 118^\circ 0'$. Spaltbarkeit wie bei 3. Schwache Doppelbrechung. 5. *Neodymsulfat*, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Monoklin, prismatisch, 2,980 : 1 : 1,997, $ac = 118^\circ 18'$. Tafeln nach der Basis, danach auch höchst vollkommene Spaltbarkeit. Sehr schwacher Pleochroismus, schwache Doppelbrechung. 6. *Erbiumsulfat*, $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Darstellung genau wie bei 4. Schöne, vollkommen durchsichtige, etwas rötliche Krystalle. 3,0120 : 1 : 2,0043, $ac = 118^\circ 27'$. Ziemlich dünne Tafeln nach der Basis, danach höchst vollkommene, nach (10 $\bar{1}$) minder gute Spaltbarkeit. Schwache Doppelbrechung. Die Sulfate 3—6 erhalten in k. W. nach 15—20 Sekunden vollkommen rechts- und linksymmetrische Ätzfiguren auf der Basis, die auf der entgegengesetzten Fläche (00 $\bar{1}$) um 180° gedreht erscheinen. D. bei 3. 2,558 (Diff. +0,261), bei 4. 2,819 (Diff. +0,031), bei 5. 2,850 (Diff. —0,119), bei 6. 2,731. Das von FOCK untersuchte Samariumsulfat ist vollkommen isomorph. — III. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. 7. *Lanthansulfat*, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Darstellung durch Auflösen von $La_2(SO_4)_3$ bei 4° C. in W. und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Ziemlich kleine, farblose, durchsichtige, hexagonal-bipyramidale Prismen. $a : c = 1 : 0,7356$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optisch einaxig. Ziemlich schwache positive Doppelbrechung. 8. *Cersulfat*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Durch Verdunstenlassen der wss. $Ce_2(SO_4)_3$ -Lsg. bei $40-50^\circ$ sehr schöne, kleine, vollkommen durchsichtige, farblose Prismen wie beim La-Sulfat, $a : c = 1 : 0,72958$. Sonst ganz wie 7. Die Sulfate 7. und 8. geben in k. W. besonders auf den Pyramidenflächen schöne asymmetrische Ätzfiguren, deren Anordnung auf die hexagonal-bipyramidale Klasse hindeutet. D. bei 7. 2,821, bei 8. 2,831. — IV. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$.

8 H₂O. 9. *Lanthanammoniumsulfat*, La₃(SO₄)₃(NH₄)₃SO₄·8 H₂O. Durch Verdunstenlassen der wss., mit (NH₄)₂SO₄ im Überschufs versetzten La₃(SO₄)₃-Lsg. an der Luft vollkommen farblose, durchsichtige, ziemlich große, flache Prismen. Monoklin, prismatisch, 0,35086:1:0,9145, ac = 97° 36'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Schwache Doppelbrechung. — 10. *Cerammoniumsulfat*, Ce₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄·8 H₂O. Darstellung wie bei 9. Vollkommen farblose, meist kurze und ziemlich dicke Krystalle. Monoklin, prismatisch, 0,3598:1:0,9340, ac = 97° 15'. Spaltbarkeit und Doppelbrechung wie bei 9. Die in k. W. bei den Sulfaten 9. und 10. in 2—3 Sekunden erzeugten Ätzfiguren sprechen für monoklin prismatischen, nicht verzwilligten Aufbau. D. bei 9. 2,516 (Diff. 0,007), bei 10. 2,523. — V. *Thoriumsulfat*, Th(SO₄)₂·9 H₂O. Die wss. Lsg. des Nitrats wurde mit H₂SO₄ zersetzt, etwas konzentriert und bei 10—15° C. sich selbst überlassen, die abgeschiedenen Krystalle waren vollkommen farblos, durchsichtig und sehr luftbeständig. Monokline Säulen, 0,5972:1:0,6667, ac = 98° 17'. Nach (011) u. (010) sehr gute, nach (001) minder gute Spaltbarkeit. Ziemlich schwache positive Doppelbrechung. D¹⁶. 2,766. Die Ätzfiguren in k. W. verweisen auf die prismatische Klasse des monoklinen Systems. — VI. Salze: R^{III}(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O. Das Didymysalz ist dimorph (monoklin und tetragonal) vom isomorphen Lanthansalz konnte keine tetragonale Modifikation erhalten werden. 11. *Lanthanammoniumnitrat*, La(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O. Vollkommen farblose u. durchsichtige, sich aber bald trübende Krystalle. Kurze Säulen und dicke Tafeln. Monoklin, 1,2475:1:2,1863, ac = 112° 36'. Vollkommene basale Spaltbarkeit, ziemlich starke negative Doppelbrechung. D^{16,5} 2,135. 12. *Didymammoniumnitrat*, Di(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O. Durch langsames Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft sehr dünne Tafeln nach der Basis, durchsichtig und von rötlicher Farbe. Monoklin prismatisch, 1,2449:1:2,1186, ac = 113° 1'. Gute basale Spaltbarkeit. Starke negative Doppelbrechung. D^{16,33}. 2,106. Die tetragonale Modifikation dieses Salzes bekommt man ebenfalls durch Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft in schönen, rosenroten, vollkommen durchsichtigen Krystallen, und zwar dicken Tafeln nach der Basis a:c = 1:1,559. Gute Spaltbarkeit nach (100). Optisch einaxig. Ziemlich starke negative Doppelbrechung, D^{16,5}. 2,257. (Z. Krystall. 34. 397—431. München.)

HAZARD.

P. Lebeau, *Über die Eisensilicide*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 534—38. 20/5. — C. 1901. I. 876.)

HESSE.

P. Lebeau, *Über ein neues Kobaltsilicid*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 538 bis 540. 20/5. — C. 1901. I. 815.)

HESSE.

A. Bernoulli und E. Grether, *Über Nickelcyanürammoniak*. Frisch gefälltes Nickelcyanür löst sich reichlich in k. konz. Ammoniakfl. zu einer dunkelblauen Lsg., die namentlich beim Verdünnen einen deutlichen Stich ins Rötliche zeigt. Aus dieser Lsg. scheiden sich beim Stehen violett blaue, flache, oft in Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche an der Luft, wie auch in der Lsg. rasch in viele kleine Nadelchen zerfallen. Sie stimmen auf die Formel [Ni(CN)₂·NH₃]₂ + H₂O. Durch Trocknen bei 250° hinterbleibt reines Nickelcyanür. W. und verd. SS. greifen das Salz kaum an, durch konz. Schwefelsäure wird es in Nickelsulfat übergeführt. In Ammoniumcarbonat, in konz. Ammoniak, in Ammoniumoxalat, in Schwefelammonium u. in Cyankalium ist das Salz l., durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge wird es zerlegt unter Austreibung des Ammoniaks. Obiges Nickelcyanürammoniak schließt sich den länger bekannten Verbb. von Nickelchlorür, -bromür, -jodür und -rhodanür mit Ammoniak bezüglich Darst. und Farbe an, gehört aber zu einem anderen Typus. (Chem.-Ztg. 25. 436—37. 18/5. Mitteilungen aus dem chem. Inst. d. Univ. Basel.)

WOY.

S. Tanatar, *Über Bleisuboxyd*. Die Frage, ob das von BOUSSINGAULT be-

schriebene *Bleisuboxyd*, Pb_2O , (Darst.: durch Erhitzen von Bleioxalat bis zur Schmelztemperatur des Bleies) wirklich existiere oder nicht, hat Vf. einerseits durch eine verbesserte Darst. desselben (bei möglichst niedriger Temperatur im Kohlensäurestrom), andererseits durch Bestimmung seiner Wärmetönung bei der Zers. mit $\frac{1}{2}$ n. Essigsäure u. durch Ermittlung der D. in positivem Sinne entschieden. Das bei niedriger Temperatur dargestellte Bleisuboxyd ist ein grauschwarzes Pulver, welches von Natronlauge u. Säuren sofort in Bleioxyd u. Blei zerlegt wird. (Blei = ca. 48,2%), während das bei höherer Temperatur gewonnene Produkt dichter und graugrün ist. Ersteres entwickelt bei der Zerlegung mit Essigsäure 10,048 Cal. (unter Berücksichtigung des ungelöst zurückbleibenden Bleis), während reines Bleioxyd 15,500 u. das graugrüne Präparat 15,53—15,13 Cal. entwickeln. Hieraus folgt, daß der Zerfall des hypothetischen Pb_2O in PbO u. Pb bei der Zers. durch Essigsäure einen Verbrauch von 5,452 Cal. bedingt.

Die D. des Suboxyds ist 8,342 im Mittel, diejenige des graugrünen Prod. 9,97 bis 9,98, während das Mittel der DD. des Bleies u. Bleioxyds beinahe 10,33 vorstellt.

Somit ist das graugrüne, bei höherer Temperatur entstehende Pulver das Prod. des Zerfalls des Suboxyds, d. h. ein Gemenge von Blei und Bleioxyd. (Z. anorg. Ch. 27. 304—7. 21/5. [24/3.] Univ. Odessa.) RUFF.

Arthur John Hopkins, *Die Krystallisation von Kupfersulfat*. Vf. erörtert zunächst die bei der B. von Krystallen maßgebenden Faktoren u. berichtet dann über seine Verss. zur Darst. 20—30 mm langer Kupfersulfatkrystalle. Das gewünschte Ziel wurde bei Einhaltung der folgenden Methode erreicht. 171 g reiner Kupfersulfatkrystalle wurden in W. gelöst und 15 ccm n. H_2SO_4 zugesetzt. Die Lsg. wurde auf weniger als 340 ccm eingedampft und in einem erwärmten Messzylinder mit kochendem W. auf 340 ccm aufgefüllt. Dann wurde die Lsg. in eine Krystallisierschale von 26 cm Durchmesser gegossen, in welcher die Tiefe der Flüssigkeitsschicht ca. 6 mm beträgt. Während die Menge der Krystallausscheidung von der Konzentration der Lsg. bestimmt wird, hängt die Größe der Krystalle von der Zahl der Krystallisationspunkte ab, die bei der ersten Erschütterung der übersättigten Lsg. entstehen. Diese Zahl wird bei den gewöhnlichen Krystallisationsmethoden durch Zufälligkeiten bestimmt. Vf. fand, daß bei der gewählten Konzentration und dem gewählten Volum ca. 50 Krystallisationspunkte nötig sind, um Krystalle von der angegebenen Größe zu erhalten. Es erzielte diese 50 Krystallisationspunkte dadurch, daß er entsprechend viele winzige Krystalle, deren M. die Konzentration der Lsg. nicht erhöhte, zu einer Zeit in die Lsg. brachte, zu der sie sich nicht mehr auflösten, aber auch durch Oberflächenabkühlung noch keine rasch durch die ganze M. verlaufende Krystallisation veranlaßten, oder dadurch, daß er nach Einfüllen der Lsg. in die Krystallisationsschale diese 8—10 Minuten lang bedeckt stehen ließ und dann einen staubfreien Luftstrom unter 10 mm Quecksilberdruck so lange über die Oberfläche der Fl. blasen ließ, bis sich die gewünschte Anzahl Krystalle gebildet hatte und in der Fl. bestehen blieb. Dann wurde die bedeckte Schale in einem Raume, in dem die Temperatur möglichst genau auf 23° C. erhalten wurde, über Nacht stehen gelassen. Die Menge der Krystallausscheidung betrug 78 g, die der Mutterlauge 275 ccm. Vf. berechnet, daß diese Mutterlauge auf 67,1% ihres Volums abgedampft werden muß, um Lsg. von der ursprünglichen Konzentration zu liefern. Aus der konz. Mutterlauge krystallisieren wieder beim Abkühlen auf 23° C. 15,4% vom ursprünglichen Volum der Mutterlauge an Krystallen aus. Durch wiederholtes Konzentrieren der Mutterlauge und Wahl der entsprechenden Krystallisierschalen wurden von den angewandten 171 g $CuSO_4$ in vier aufeinander folgenden Krystallisationen 154 g Krystalle von 20—30 mm Länge erhalten. Damit in einer Krystallisierschale (mit flachem Boden) ein bestimmtes Volum Fl. 6 mm hoch steht, muß der Durchmesser der

Schale gleich der Quadratwurzel aus dem doppelten Volum der Fl. sein. Da die Zahl der Krystallisationspunkte in bestimmtem Verhältnis zur Oberfläche steht, ist bei wiederholter Krystallisation nur darauf zu achten, daß der Abstand zwischen den einzelnen Krystallen derselbe bleibt. Um Krystalle von beliebiger Größe zu erzielen, muß erst der nötige Zwischenraum zwischen den einzelnen Krystallen und das Größenverhältnis der Krystallsierschalen ermittelt werden. (Amer. Chem. J. 25. 413—19. 19/5. [September 1900.] Amherst College.)

ALEXANDER.

W. Spring, *Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs.* (Z. anorg. Ch. 27. 308—9. — C. 1901. I. 1308.)

RUFF.

G. Bodman, *Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden.* Als Definition des Isomorphiebegriffes hat RETGERS den Satz aufgestellt, daß zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zus. bilden, und hat danach die D. als physikalische Eigenschaft vorgeschlagen, welche bei Feststellung von *Isomorphie* zweier Körper vorteilhaft zur Anwendung kommen könne; dabei muß, wenn Isomorphie vorhanden ist, die in einem Koordinatensystem zum Ausdruck gebrachte Beziehung zwischen den Gewichtsprozenten und spezifischen Volumina eine gerade Linie bilden (Z. physik. Ch. 3. 507). In Anlehnung hieran hat der Vf. Mischkrystalle von Salzen des Wismuts und der seltenen Erden hergestellt und untersucht, von denen er voraussetzte, daß sie isomorph sein müßten, da *Scandium*, *Yttrium* und *Lanthan* zum Wismut in ähnlicher Beziehung stünden, wie Ca, Sr, Ba zum Blei:

Zur Untersuchung kamen Nitrate und Sulfate von *Wismut* mit solchen von *Didym*, *Lanthan* und *Yttrium*. Die Analysenresultate und ermittelten DD. sind in Tabellen zusammengestellt, die sich mit folgenden Krystallmischungen beschäftigen: $(\text{Di}_1\text{Bi})(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{ aq}$ [mit 36,58—58,22% $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$]. — $(\text{BiDi})(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{ aq}$ [mit 9,30—13,88% $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$]. — $(\text{BiLa})(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{ aq}$ [mit 4,91—1,20% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$]. — $(\text{LaBi})(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{ aq}$ [mit 73,63% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$]. — $(\text{DiBi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{ aq}$ [mit 49,13 bis 78,10% $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$]. — $(\text{LaBi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{ aq}$ [mit 67,81—77,61% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$]. — $(\text{LaBi})_3(\text{SO}_4)_3 + 5 \text{ aq}$ [mit 76,59—85,98% $\text{La}_3(\text{SO}_4)_3$]. — $(\text{YBi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{ aq}$ [mit 63,00—75,99% $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$].

Was den Zusammenhang der chemischen Zus. dieser Mischkrystalle mit ihrem spezifischen Volumen betrifft, so war zu dessen Feststellung nötig die Kenntnis der spezifischen Volumen der reinen Komponenten, wie z. B. des $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{ aq}$, und Vf. hat dieselben teils mit Hilfe des obengenannten Koordinatensystems aus den eigenen Krystallserien abgeleitet, teils unter der Annahme, daß die Differenzen zwischen den Molekularvolumen der analogen Salze zweier isomorpher Grundstoffe beinahe konstant sind, berechnet. So ergab sich für die labilen Formen:

$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{ aq}$ D. = 2,284; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{ aq}$ D. = 2,762; $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{ aq}$ D. = 3,538.

Als Gesamtergebnis seiner Arbeit zieht Vf. den Schluß, daß es als bewiesen angesehen werden darf, daß zwischen den Nitraten u. Sulfaten einerseits des Wismuts, andererseits der seltenen Erdmetalle: *Didym*, *Yttrium* u. wahrscheinlich auch *Lanthan* Isomorphie existiert. — Krystallographische Messungen erlaubten die Eigenschaften des Materials keine. (Z. anorg. Chem. 27. 254—80. 21/5. [12/3.] Upsala.)

RUFF.

Norman Lockyer u. F. E. Baxandall, *Über das Bogenspektrum des Vanadiums.* Das Spektrum wurde mit Hilfe eines ROWLAND'schen Gitters aufgenommen. Als Materialien dienten Vanadiumchlorid und Vanadiumoxyd, die zwischen Polen aus reinstem Silber verflüchtigt wurden. Die Verwendung von Silber statt Kohle erwies sich zweckmäßig, weil dabei weniger Linien zu berücksichtigen waren, die vom Elek-

trodenmaterial herrührten. Es werden die Resultate ausführlich mitgeteilt und die Abweichungen von den Resultaten von ROWLAND und HARRISON und von HASSELBERG festgestellt. (Proc. Royal Soc. London 68. 189—210. [28/3.*]) BODLÄNDER.

J. W. Mallet, *Die Bildung von Platintetrachlorid durch Einwirkung wässriger Salzsäure auf Platinmohr, das der Luft ausgesetzt war.* Vf. wusch durch Reduktion des Tetrachlorids mittels Formalin dargestelltes Platinmohr aus, bis das fein verteilte Metall mit durch das Filter ging. Das Platin blieb dann mehrere Stunden auf dem Filter stehen und war zum Teil getrocknet. Als Vf. dann das Auswaschen mit ziemlich starker, wss. HCl fortsetzte, erhielt er ein klares, intensiv gelb gefärbtes Filtrat, das reichlich Pt enthielt. Bei fortgesetztem Auswaschen wurde das Filtrat heller und schliesslich farblos. Vf. glaubt, dass die B. von Platinchlorid aus sauerstoffhaltigem Platinmohr bisher nicht beobachtet worden ist. (Amer. Chem. J. 25. 430. 19/5.) ALEXANDER.

Edm. van Aubel, *Über das spezifische Gewicht der Legierungen.* Aluminium hat den F. 660° und Antimon den F. 630°. Eine der Formel AlSb entsprechende Legierung hat den F. 1078—1080°. Vf. hat untersucht, ob bei der B. dieser Legierung eine Volumänderung stattfindet. Diese Legierung mit 18,87% Al u. 81,13% Sb hat D^{25}_4 4,2176. Diese D. ist viel kleiner als die theoretisch zu erwartende D. 5,2246 unter Annahme der D. des Al und Sb zu 2,67, bezw. 6,72. Es ergibt sich daraus, dass bei der B. dieser Legierung eine sehr große Volumvergrößerung stattgefunden hat: 7,07 ccm Al und 12,07 ccm Sb geben 23,71 ccm der Legierung AlSb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1266—67. [28/5.*]) HESSE.

Organische Chemie.

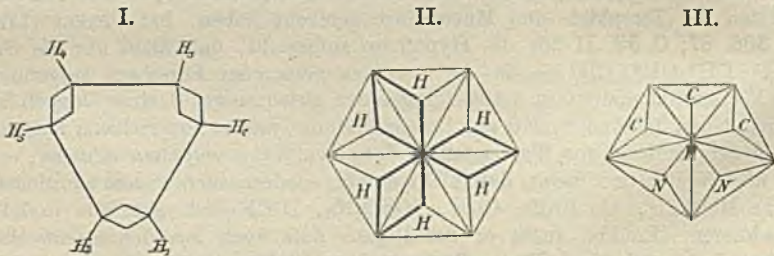
Emil Erlenmeyer jun., *Über die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbindungen.* Fufsend auf den Erfahrungen, die FIRBIG bei der Addition von Wasserstoff an die Piperinsäure, v. BAEYER bei der Reduktion der Terephtal- und Muconsäure gemacht haben, hat THIELE (LIEBIG's Ann. 306. 87; C. 99. II. 35) die Hypothese aufgestellt, dass nicht nur die Gruppe — $CH^1:CH^2.CH^3:CH^4$ — in der von den genannten Forschern aufgefundenen Weise Wasserstoff addiert (in 1,4-Stellung unter gleichzeitiger B. einer Doppelbindung zwischen 2 und 3), sondern dass alle Doppelbindungssysteme vom Schema $R:R:R$ sich bei der Addition von Wasserstoff in derselben Weise verhalten müssten; er geht sogar noch weiter und meint, dass nicht nur H, sondern auch andere additionsfähige einfache Moleküle, wie Br-Br, Cl-H, H-SO₃Na, H-CN sich ebenfalls in 1,4-Stellung addieren. Endlich sucht er darzulegen, dass auch aus den so entstehenden Additionsprodd. sich die addierten Bestandteile unter Rückbildung des ursprünglichen Systems abspalten lassen müssten. Vf. heifst diese Verallgemeinerung gut, solange die Annahmen THIELE's als Regeln angesehen werden, die je nach den Umständen Ausnahmen erleiden können; jedenfalls muss nach seiner Ansicht von Fall zu Fall der Beweis, ob die Rk. entsprechend der Regel verlaufen ist oder nicht, durch das Experiment erbracht werden. Dass die Hypothese THIELE's wirklich eine Regel mit Ausnahmen und nicht ein Gesetz ist, geht aus verschiedenen, von THIELE selbst angeführten Fällen hervor.

Auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials lässt sich also nur sagen, die Addition von einfachen Molekülen wie H oder Halogen an Doppelbindungssysteme $R:R_1.R_2:R_3$ kann in dreierlei Weise erfolgen: $RH.R_1:R_2.HR_3$, $RH.HR_1.R_2:R_3$ oder $R:R_1.R_2.H.HR_3$, und unter diesen Möglichkeiten hat das Experiment zu entscheiden.

Wenn Vf. sich mit THIELE's Anschauung über die Addition an Doppelbindungssysteme, als Regel aufgefaßt, somit in vollständiger Übereinstimmung befindet, so erklärt er sich jedoch nicht einverstanden mit des genannten Forschers Hypothese über Partialvalenzen und halbe Partialvalenzen, welche zur Erklärung der Additionsvorgänge in 1,4-Stellung dienen sollen. Er hält vielmehr dafür, daß die Annahme von Partialvalenzen nicht nötig ist; wolle man sie aber trotzdem machen, so hätte dies auch konsequenter Weise bei den einfach gebundenen Atomen zu geschehen. (LIEBIG's Ann. 316. 43—56. 2/5. [27/2].) HELLE.

Emil Erlenmeyer jun., *Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkte aus*. Von allen Formeln, die bisher für das Benzol aufgestellt worden sind, vermag nur die KEKULÉ'sche Formel ungezwungen den beobachteten Bildungsweisen des Bzl. Rechnung zu tragen; Vf. bezeichnet sie deshalb als Bildungsformel. Da optisch aktive Benzolderivate, deren Auftreten nach den Formeln von LADENBURG u. SACHSE erwartet werden müßte, bisher nicht aufgefunden worden sind, so können die H-Atome im Bzl. nur in einer Ebene liegen; aus der Anzahl der ortsisomeren Di- und Trisubstitutionsprod., sowie der Thatsache, daßs nur ein Monosubstitutionsprod. existiert, ist weiter zu schliessen, daßs die Lagerung der sechs H-Atome in der Ebene eine vollkommen symmetrische ist, d. h. daßs die sechs H-Atome im Bzl. auf den Ecken eines regulären Sechsecks liegen. Da die Lage der H-Atome in organischen Verbb. stets abhängig ist von der Lage der C-Atome und der anderen mehrwertigen Elemente, an die sie gebunden sind, so wird auch beim Bzl. die Lage der H-Atome durch diejenige der C-Atome bedingt sein.

Konstruiert man unter Berücksichtigung der LE BEL-VAN'T HOFF'schen Hypothese mit Hilfe von Tetraëdermodellen die KEKULÉ'sche Bildungsformel, so erhält man das Schema I, in welchem die H-Atome wohl in einer Ebene, jedoch nicht völlig symmetrisch liegen. Dieses Modell trägt also den Isomeren nicht genügend Rechnung. Dreht man aber, ohne eine Bindung zu lösen, die Kohlenstofftetraëder des Modelles nach der Mitte des Sechsecks, so erhält man ein sich durch dichtere Aneinanderlagerung der C-Atome auszeichnendes Benzolmodell II., in welchem die sechs



H-Atome auf den Ecken eines regulären Sechsecks liegen (die Doppelbindungen sind durch stärkere Linien angedeutet). Dieses Modell ist identisch mit dem von v. BAËYER (LIEBIG's Ann. 245. 123), MARSH (Philos. Mag. 26. 426) und LOSCHMIDT (Monatshefte f. Chemie 11. 28) befürworteten, der einzige Unterschied beruht nur in der Ableitung. Konstruiert man mit Hilfe der Tetraëder auch die Formeln von CLAUS, DEWAR und THIELE, so erhält man Modelle, in denen die sechs Tetraëder u. ebenso auch die sechs H-Atome gleiche Lage zu einander haben, in denen also die dem Molekül inwohnenden Kräfte in gleicher Weise ausgeglichen erscheinen. Das obige Modell ist also der Ausdruck für fünf Benzolformeln, deren Vorzüge es in sich vereinigt. Es liegt beim Bzl. mithin zum erstenmal der Fall vor, daßs in Molekülen, deren Atome sich in identischer Lage befinden, der Sinn der sogen. Bindung vieldeutig ist. Vf. glaubt, daßs sein Modell allen Anforderungen entspricht, die man

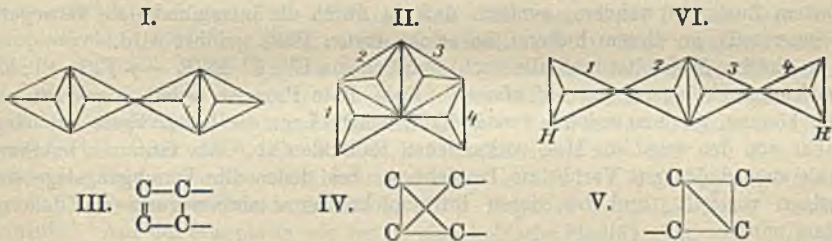
überhaupt an eine Formel stellen kann; durch seine Ableitung vom KEKULÉ'schen Benzolmodell vermag es die Bildungsweise des Bzl. und der aromatischen Verbb. in einfacher Weise zu erklären, bei den Rkk. aber können sich die aromatischen Körper so verhalten, wie es den fünf Formeln, die das Modell in sich begreift, entspricht. Der Unterschied zwischen den Benzolabkömmlingen und den partiell hydrierten Derivaten ist ohne weiteres verständlich, da man annehmen muß, daß bei der Zufuhr von Wasserstoff der dichtere Benzolzustand in einen weniger dichten übergeht.

Für das Pyridin gilt das Gleiche, wie für das Bzl.; unter Zugrundelegung dieser Anschauungen erledigt sich die Frage, ob im Pyridin eine Parabindung vorhanden ist oder nicht, denn die Formel mit einer solchen erscheint im dichteren Zustande identisch mit derjenigen, welche drei Doppelbindungen enthält.

Für das Pyrazol läßt sich mit Hilfe der Tetraëder das symmetrische Modell III herleiten, und ein ähnliches ergibt sich auch für das Cyklopentadiën. Vf. giebt außerdem auch noch Modelle für das Naphtalin und Anthracen. (LIEBIG's Ann. 316. 57—71. 2/5. [27/2.]) HELLE.

Emil Erlenmeyer jun., *Über die dichtere Aneinanderlagerung der mehrwertigen Atome bei konjugierten Systemen benachbarter Doppelbindungen.* Aus des Vf.'s Anschauungen über das Bzl. ist zu schließsen, daß die C-Atome infolge der Tetraëderform die Tendenz haben, nachdem sie in Bindung getreten sind, sich innerhalb des Moleküls dichter zu gruppieren. Diese beim Bzl. gewonnene Anschauung läßt sich auch ohne Schwierigkeit auf die konjugierten Systeme benachbarter Doppelbindungen übertragen.

Für die Gruppe ·C:C:C:C· ist die Bildungsformel I. anzunehmen, aus der aber sogleich die dichtere Formel II. entsteht. Wie sich mit Hilfe des Modells feststellen läßt, kann diese auch von den C-Atomgruppierungen III., IV. und V. abgeleitet werden, wonach diese Gruppen als identisch mit dem konjugierten Systeme



·C:C:C:C· anzusehen sind. Findet nun Addition von H oder anderen einfachen Molekülen statt, so treffen diese zuerst auf die C-Atome 1 und 4, und das System rollt sich dann zum Schema VI. auf, das eine wirkliche Doppelbindung in der Mitte enthält.

Diese Vorstellung deckt sich im wesentlichen mit der Auffassung THIELE's über die eigentümlichen Additionsvorgänge bei konjugierten Systemen von Doppelbindungen, ohne daß sie jedoch die Hypothese der Partialvalenzen nötig macht. (LIEBIG's Ann. 316. 71—74. 2/5. [27/2.]) HELLE.

Emil Erlenmeyer jun., *Über intramolekulare Umlagerungen und ihre Erklärung durch die intramolekulare Bewegungsfähigkeit der mehrwertigen Elemente.* Von allen Rkk. beanspruchen die Umlagerungsreaktionen das größte Interesse. Auf Grund des über sie gesammelten umfangreichen Beobachtungsmaterials läßt sich der Gedanke aussprechen, daß wohl alle Gruppierungen der allgemeinen Form $El' : El - El''H$ ($El = C$ und N , $El' = El'' = C, N$ und O) unter geeigneten Bedingungen

in die Gruppierung $El'H \cdot El : El'$ übergehen können. Die Annahme, daß der Übergang von der einen in die andere Form durch Addition und darauf folgende Abspaltung von W. hervorgebracht wird, läßt sich heute nicht mehr aufrecht erhalten, da sich ergeben hat, daß nicht nur H, sondern auch Radikale der Wanderung fähig sind. Das oben gegebene Schema ist also ganz allgemein folgendermaßen zu gestalten: $El' : El \cdot El''R \rightarrow El'R \cdot El : El'$, wobei R ein Radikal oder H bedeutet.

Aus der Beobachtung, daß nicht nur Wasserstoff, sondern auch Radikale wandern, läßt sich der Schluß ziehen, daß es sich bei den gekennzeichneten Umlagerungen um eine wirkliche Wanderung von H-Atomen oder Radikalen handelt. In welcher Weise man sich diese vorzustellen hat, zeigt der Vf., indem er eine Bewegungsfähigkeit der mehrwertigen Atome in bestimmtem Sinne annimmt, die sich ungewungen aus der Anschauung über ihre Anlagerungsfähigkeit ergibt.

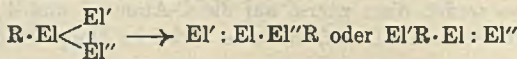
Die Gruppe $>C : \dot{C} \cdot OH$ ist bei ihrer B. durch das Modell I. auszudrücken. Der Sauerstoff mit dem daranhängenden Wasserstoff lagert sich dann, wie aus Schema II. ersichtlich, an die Kante des C-Atoms an. In dieser Durchgangslage ist der Sinn der Bindung doppeldeutig. Der Wasserstoff steht in nächster Nähe des zweiten C-Atoms, das System kann ohne weiteres in III. übergehen. Das Neue an dieser



Anschauung ist, daß der Wasserstoff, oder in anderen Fällen das Radikal, nicht in isoliertem Zustande wandert, sondern daß es durch die intramolekulare Bewegung des Sauerstoffs, an diesem haftend, an seinen neuen Platz geführt wird.

In gleicher Weise hat man alle nach dem Schema $El' : El \cdot El''R \rightarrow El'R \cdot El : El'$ verlaufenden Umlagerungen aufzufassen. Daß diese Prozesse auch umgekehrt verlaufen können, ist ohne weiteres verständlich; welche Lage die beständigere ist, hängt offenbar von den sonst im Mol. vorhandenen Radikalen ab. Als tautomer im Sinne LAAR's sind diejenigen Verbb. zu bezeichnen, bei denen die Durchgangslage eine Ruhelage vorstellt, und bei deren intramolekularer Atombewegung sie dauernd passiert wird.

Auch die Umlagerung von Körpern mit dreigliedrigen Ringen in Isomere mit Doppelbindung, die durch das allgemeine Schema:

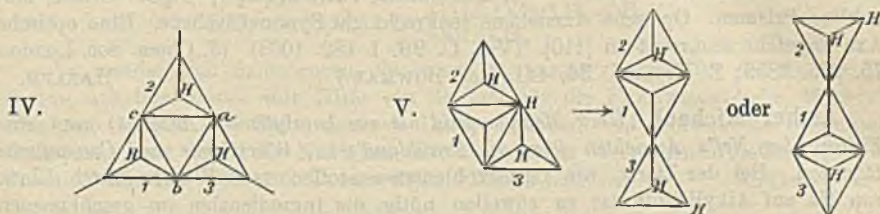


(R = H oder einem Radikal, E = C oder N, E' und E'' = C, N oder O) wiedergegeben wird, sind hierher zu rechnen; auch bei diesen Umlagerungen hat man anzunehmen, daß die Wanderung des Wasserstoffs oder Radikals nicht isoliert, sondern infolge der Bewegungsfähigkeit der Atome von C, N oder O innerhalb der

Molekel stattfindet. So hat man sich die Umlagerung der Gruppe $\begin{matrix} CH- \\ | \\ -CH \triangle CH- \end{matrix}$

in $-CH : \dot{C} \cdot CH_2-$ wie folgt vorzustellen: Durch Drehung des Tetraëders 1 im Schema IV. um die Axe bc wird das an 1 stehende H-Atom nach a gebracht, wo es sich sowohl mit C-Atom 2 wie 3 verbinden kann, während sich gleichzeitig 1 mit 3 oder 2 doppelt bindet.

Vf. beschließt seine Ausführungen mit der Besprechung der von v. BAEYER entdeckten Umlagerung der Ketonsuperoxyde in die isomeren Säureester oder Laktone, ferner der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin, des Hydro- u. Isohydrobenzoin



in Diphenylacetaldehyd, des Benzils in Benzilsäure, des Phenyläthyloxyds u. der Phenylglycidsäure in Phenylacetaldehyd, resp. Phenylbrenztraubensäure, sowie einiger weiterer, durch Arbeiten von FITTIG und ihm selber letzthin bekannt gewordener Umlagerungen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (LIEBIG's Ann. 316. 75—88. 2/5. [27/2.]) HELLE.

W. J. Pope, Krystallform des Jodoforms. Durch spontanes Verdunsten einer wasserfreien Acetonlsg. sechseckige Tafeln (1 cm Durchmesser, mehrere mm Dicke). Hexagonal 1 : 1,1084. Sehr hart und spröde, ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, optisch einaxig, normal. Starke negative Doppelbrechung. Zwischen Objektträger und Deckgläschen geschmolzen breite Platten nach {111}. (J. Chem. Soc. London 75. 46; Z. Krystall. 34. 437—38. Ref. BOWMAN.) HAZARD.

W. J. Pope, Krystallform einiger Camphersäurederivate. (KIPPING, Darsteller, vgl. C. 99. I. 236. 789). 1. π - ω -Dibromcamphersäureanhydrid, $C_9H_{13}Br_2 : (CO)_2$; O. F. 209—210° C. (korrigiert 214—215° C.). Aus Chlf. rhombische Platten nach dem Makropinakoid, 1,4844 : 1 : 0,7083. Optische Axenebene {001}. Eine negative Bisectrix senkrecht zu {010}. Sehr großer Axenwinkel. Ziemlich leichte makropinakoidale Spaltbarkeit. Auf dem Deckgläschen geschmolzen entsteht leicht eine kubische, bei 60° in eine zweiaxige übergehende Modifikation. — 2. Brom- ω -chlorcamphersäureanhydrid, $C_9H_{13}BrCl : (CO)_2$; O. F. 214—215° C. (korrigiert 219—220° C.). Aus Chlf. dem vorigen Salz isomorphe rhombische Prismen, 1,4789 : 1 : 0,7107. Optische Axenebene (001). Spitze Bisectrix senkrecht zu {010}. Negative Doppelbrechung. Großer Axenwinkel. Auf der Glasplatte wie bei 1. eine kubische Modifikation. — 3. π -Bromcamphersäure, $COOH \cdot C_9H_{13}Br < \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$, F. 176—177° C. (korrigiert 179—180° C.). Aus k. verd. Essigsäure rhombische Prismen, 1,4654 : 1 : 0,9501. Sehr heller Glasglanz. Optische Axenebene (001). Starke Doppelbrechung. Nach dem Schmelzen leicht große einheitliche Partien mit sich unter 60° durchkreuzenden Streifen. — 4. π -Bromcamphersäuremethylester, $COOMeC_9H_{13}Br < \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$, F. 87—88°. Aus Ä + Chlf. rhombische Tafeln oder Prismen, 1,0977 : 1 : 0,6561. Unvollkommene brachypinakoidale Spaltbarkeit. Optische Axenebene {001}. Spitze Bisectrix senkrecht zu {010}. Starke positive Doppelbrechung. Ziemlich großer Axenwinkel mit geringer Dispersion (J. Chem. Soc. London 75. 132; Z. Krystall. 34. 438—41. Ref. BOWMAN.) HAZARD.

W. J. Pope, Krystallform der Salze der Methantrisulfonsäure. I. Silbersalz $CH(SO_3Ag)_3 + H_2O$ (BAGNALL Darsteller). Rhombisch, 2,9152 : 1 : 0,5422. Kleine weiß perlmutterartige, etwas unregelmäßige Tafeln. Schwache, negative Doppel-

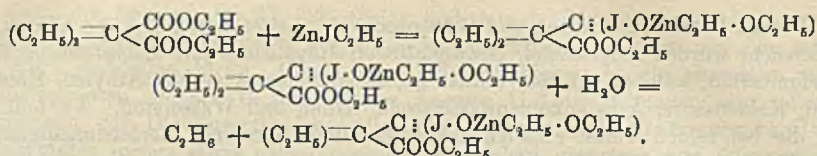
brechung. — 2. *Bariumsalz* $[\text{CH}(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Winzige rhomboidale Blätter, deren spitzer Winkel von 76° durch die Auslöschungsrichtung halbiert wird. — 3. *Natriumsalz*, $\text{CH}(\text{SO}_3)_2\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Lange, sechsseitige Tafeln. Auslöschung parallel zu einem Seitenpaare. — 4. *Kaliumsalz*, $\text{CH}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Große, monokline Prismen. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Eine optische Axe ungefähr senkrecht zu $\{110\}$. (Vgl. C. 99. I. 182. 1068). (J. Chem. Soc. London 75. 285. 1899; Z. Krystall. 34. 441. Ref. BOWMAN.) HAZARD.

Arthur Michael, *Über Methylcyanid als ein katalytisches Reagens; und eine Kritik über Nef's Ansichten über die Frankland'sche, Wurtz'sche und Conrad'sche Reaktion*. Bei der Darst. von Grenzkohlenwasserstoffen nach WURTZ durch Einw. von Na auf Alkyljodide ist es zuweilen nötig, die Ingredienzien im geschlossenen Rohr zu erhitzen. Vf. fand, daß Methylcyanid einen bedeutenden katalytischen Einfluß auf diese Rk. ausübt. Während Na auf trockenes Jodmethyl bei Zimmertemperatur nicht einwirkt, tritt sofort lebhaft Gasentwicklung ein, wenn ein oder zwei Tropfen Methylcyanid hinzugefügt werden. In gleicher Weise bewirkt der Zusatz einer geringen Menge Methylcyanid den Eintritt der Rk. bei Zimmertemperatur, wenn Na auf Äthyljodid, Propyljodid, Isopropyljodid, Allyljodid, Trimethylenbromid, Benzylchlorid einwirkt. Den katalytischen Einfluß teilt das Methylcyanid mit dem Äthyl- u. Propylcyanid, doch ist derselbe besonders bei dem Propylcyanid geringer, während aromatische Cyanide (Benzonitril und Benzylcyanid) keinen Einfluß auf die Rk. zu haben scheinen.

Des weiteren weist Vf. auf die bekannte Thatsache hin, daß Äthyljodid nur träge auf Zn einwirkt, während sich bei Ggw. von trockenem Ä. leicht Zinkäthyljodid bildet. Werden äquivalente Mengen Zn und Äthyljodid mit dem gleichen Volum trockenen Äthers am Rückfluschkühler gekocht, nachdem vorher die Luft im Apparat durch CO_2 verdrängt worden ist, so löst sich das Zn allmählich, ohne daß erhebliche Mengen Gas entweichen. Der Ä. enthält dann in guter Ausbeute Zinkäthyljodid, das nach dem Verdunsten des Ä. in großen weißen Krystallen zurück bleibt. Das Zinkäthyljodid läßt sich bei vielen synthetischen Rkk. vorteilhaft an Stelle von Zinkäthyl verwenden, z. B. zur Darst. von Äthylphenylketon.

DAIMLER (LIEBIG's Ann. 249. 173) hat bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Jodäthyl und Malonester die B. von Äthan und Äthylmalonester beobachtet u. diese Rk. in der Weise erklärt, daß das Metall indirekt wirkt, indem es zuerst mit dem Jodäthyl reagiert. Um die Richtigkeit dieser Erklärung nachzuweisen, liefs Vf. Malonester auf Zinkäthyljodid einwirken. Es entsteht Äthan und ein Metallderivat, das sich mit Jodäthyl in Äthylmalonester und ZnJ_2 umwandelt. 25 g Äthyljodid wurden in Zinkäthyljodid umgewandelt und zur äther. Lsg. 24,5 g Malonester allmählich zugefügt. Während der event. durch Kühlen zu mäßigenden Rk. entweicht Gas in reichlicher Menge. Nach 24stündigem Stehen werden 24 g Äthyljodid zugesetzt und das Gemisch 4 Stunden lang gekocht. Bei Eingießen in Eiswasser entweicht dann kein Gas, und aus dem Ätherauszuge werden 11 g reiner Äthylmalonester Kp. 209,5—211,5° erhalten.

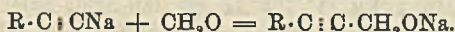
Diäthylmalonester übt ebenfalls einen induzierenden Einfluß auf die B. von Zinkäthyljodid aus und liefert ein Metallderivat. 5 g Ester, 3,5 g Zn und 8,3 g Jodäthyl werden unter 100 mm Druck 12 Stunden lang erhitzt, bis fast alles Zn verschwunden ist. Während der Rk. wird nur wenig Gas entwickelt, dagegen wird eine beträchtliche Menge Äthan abgegeben und ein voluminöser Nd. gebildet, wenn die äther. Lsg. des Reaktionsprod. in 250 ccm Eiswasser gegossen wird. Der Nd. enthält Zink und Jod und liefert bei der Zers. mit S. 3,2 g Diäthylmalonester. Vf. interpretiert diesen Vorgang durch die folgenden Gleichungen:



Vf. wendet sich dann gegen die von NEF (LIEBIG's ANN. 298. 202 ff.) für die B. von Äthylmalonester mit Hilfe von Zn und für die FRANKLAND'sche, WURTZ'sche und CONRAD'sche Rk. gegebenen Interpretationen und erörtert die bekannten Thatsachen, mit denen die NEF'schen Erklärungen im Widerspruch stehen. (Amer. Chem. J. 25. 419—30. 19/5. TUFT's College Massachusetts.) ALEXANDER.

A. Mouneyrat, *Über Hexylbromid*. Die Prioritätsreklamation von BODROUX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 299; C. 1901. I. 878) veranlaßt den Vf. zu der Mitteilung, daß das von ihm zur Darst. von Hexylbromid angewandte Verf. bekannt und im BELSTEIN beschrieben sei. Er habe die Methode nicht als eigene bezeichnet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 543. 20/5.) HESSE.

Ch. Moureu u. H. Desmots, *Über die Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd; Synthese primärer Acetylenalkohole*. Setzt man zu einer Suspension des Na-Salzes eines Acetylenkohlenwasserstoffes fein gepulvertes Trioxymethylen, so bildet sich unter lebhafter Rk. in einer Ausbeute von ca. 30% der entsprechende Acetylenalkohol, bezw. dessen Na-Salz nach der Gleichung:



Aus Önanthylidennatrium und Trioxymethylen wurde nach diesem Verf. der *Amylpropiolalkohol*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, farblose Fl., E. $< -23^\circ$, $\text{K}_{\text{P}13}$. 98° , D° 0,8983. — *Amylpropiolylacetat*, $\text{K}_{\text{P}18}$. $113-114^\circ$. — Aus Phenylacetylenatrium und Trioxymethylen wurde *Phenylpropiolalkohol*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, farblose Fl., E. $< -23^\circ$, $\text{K}_{\text{P}16}$. 139° , D° 1,0811. — *Phenylpropiolylacetat*, $\text{K}_{\text{P}16}$. 146° . — Beide Alkohole bilden wie die meisten Verbb. mit dreifacher Bindung, mit wss., konz. Sublimatlg. behandelt, weiße Ndd. und reduzieren ammoniakalische AgNO_3 . — Als Nebenprod. bei der Darst. des Amylpropiolalkohols entsteht eine Verb., welche wahrscheinlich *Diamylpropiolalkohol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$, ist, farbloses, geruchloses Öl, $\text{K}_{\text{P}18}$. 178° , D° 0,907, D^{19} 0,892, n_{D}^{19} 1,474. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1223—26. [20/5.*]) HESSE.

Perrier u. Pouget, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fettalkohole*. Behandelt man Fettalkohole in CS_2 gelöst mit Aluminiumchlorid, so entstehen in der Kälte Additionsprodd., beim Erhitzen und in Ggw. eines größeren Überschusses von Aluminiumchlorid Substitutionsprodd. Die Additionsprodd. können mit den Alkoholverbb. einiger Salze, bei denen der Alkohol die Rolle des Wassers in den Hydraten spielt, verglichen werden. Die erhaltenen Substitutionsprodukte haben die Formeln $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OR})_2$ und $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OR})_3$. Mit *Methylalkohol (Methanol)* wurde das Additionsprod. der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_4\cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$, (leicht zers. Krystalle, l. in W. unter B. von Methylalkohol), und das Substitutionsprodukt $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{O})_2$ erhalten, farblose, an feuchter Luft leicht veränderliche Krystalle. — *Äthylalkohol (Äthanol)* giebt ein Additionsprod. $\text{Al}_2\text{Cl}_4\cdot 8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, weißes Krystallpulver, leicht veränderlich an feuchter Luft, l. in W. unter B. von Alkohol. Das Substitutionsprodukt hat die Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, weiße Krystalle, l. in sd. CS_2 , zers. bei Einw. von W. unter B. von Äthylalkohol. — *Butylalkohol (Methyl-2-propanol-3)* giebt ein Additionsprod. $\text{Al}_2\text{Cl}_4\cdot 4\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$, weiße, an feuchter Luft zers. Krystalle, wl. in CS_2 , und das krystallin. Substitutionsprod. $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$, zl. in CS_2 , zers. bei Einw. von W. unter B. von Butanol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 551—56. 20/5.) HESSE.

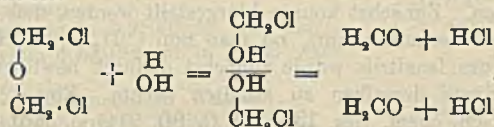
Pierre Lefebvre, *Alkohole und Calciumcarbid*. Leitet man primäre Alkohole (untersucht wurden *Amylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Methylalkohol*) über Calciumcarbid, welches auf 500° erhitzt ist, so entstehen Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylenkohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff. Vf. teilt genau die bei seinen Verss. erhaltenen Mengen dieser einzelnen Zersetzungsprodukte mit. Diese bei der Rk. entstehenden Gase enthalten mehr H, als dem Ausgangsmaterial entspricht. Daneben entstehen flüssige Reaktionsprodd., unter denen sich stets der dem Alkohol entsprechende Aldehyd befindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1221—23. [20/5*].) HESE.

J. A. Trillat, *Oxydation der primären Alkohole durch Kontaktwirkung*. Vf. legt dar, daß die bekannte Oxydation des Methyl- und Äthylalkohols zum entsprechenden Aldehyd bei Einw. einer glühenden Platinspirale auch bei den höheren primären Alkoholen mit demselben Erfolg ausführbar ist. Die Ggw. von W. ist bei dieser Oxydation nicht, wie man bisher annahm, ein Hindernis, sie kann sogar günstig wirken. Vf. hat diese Erscheinung benutzt, um hochsdd. AA. durch Dampfdest. über die Platinspirale zu leiten. Die Verwendung von Platinschwarz mit porösen Körpern (Bimsstein) führt meistens zu den entsprechenden SS. Bei den ersten Gliedern der Reihe ist die B. von Acetalen zu konstatieren. Diese Rk. ist umkehrbar. Bei dem Überleiten von Methylal- oder Acetaldämpfen über eine Platinspirale wird ein Teil des Alkohols u. des Aldehyds regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1227—29. [20/5*].) HESE.

F. M. Litterscheid, *Untersuchungen über Chlor- und Brommethylalkohol*. In analoger Weise, wie es v. HEMMELMAYR (Monatshefte f. Chemie **12**. 533; C. **92**. I. 205) beim Pyridin gelungen ist, beabsichtigte Vf., Chlormethylalkohol an Trimethylamin anzulagern um durch darauf folgende Behandlung des Reaktionsprod. mit Ag_2O das Formocholin, $(CH_2)_3N(OH)CH_2OH$, auf bequemeren Wege zu erhalten, als dies nach dem Verf. von A. W. HOFMANN (Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. **1859**. 377) möglich ist. Er benutzte zu diesen Verss. den von MERCKLIN u. LÖSEKANN (Hannover) in den Handel gebrachten *Chlormethylalkohol* (DRP. 57621), überzeugte sich aber bald, daß dieser keine einheitliche Verb. ist, aus der sich auch durch fraktionierte Dest. keine greifbaren Mengen Chlormethylalkohol abscheiden ließen. Die aus dem LÖSEKANN'schen Präparate isolierte Fraktion 60—62° erwies sich im wesentlichen als *Chlormethyläther*, dem geringe Mengen *Dichlormethyläther* beigemischt waren; eine mit besonderer Vorsicht bei 59° aufgefangene Fraktion bestand dagegen lediglich aus Chlormethyläther (die Destillate wurden in absol. alkoh. Lsg. bei 0° mit Trimethylamin, im zweiten Falle mit Pyridin versetzt und die Reaktionsprodd. in Gestalt der Gold- und Platindoppelsalze analysiert). In den höher siedenden Anteilen konnte *Dichlortetraoxymethylen* nachgewiesen werden, so daß also der LÖSEKANN'sche Chlormethylalkohol im wesentlichen aus Chlormethyläther neben wenig Dichlormethyläther und Dichlortetraoxymethylen besteht; er enthält ferner reichliche Mengen von HCl und vielleicht etwas Methylal (?).

Um sich Gewißheit darüber zu verschaffen, ob nicht dennoch in dem frisch bereiteten LÖSEKANN'schen Präparate Chlormethylalkohol enthalten gewesen war, der sich bei längerer Aufbewahrung zers. hatte, versuchte Vf., nach den Angaben LÖSEKANN's durch Einw. von HCl-Gas auf käufliche wss. 40%ige Formaldehydsg. unter Eiskühlung Chlormethylalkohol zu bereiten. Das Ergebnis war eine dem käuflichen Präparate sehr ähnliche Fl., die ebensowenig wie dieses Chlormethylalkohol enthielt. Letzterer soll nach LÖSEKANN (Patentschrift) bei 160—170° sieden, doch bezweifelt Vf. die Richtigkeit dieser Angabe besonders mit Rücksicht darauf, daß der in wasserfreiem Zustande sehr beständige Dichlormethyläther bereits bei 103° (DE SONAY,

Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26. 629) siedet, und daß der Chlormethylalkohol, wenn er überhaupt unter gewöhnlichen Verhältnissen existenzfähig ist, doch nur eine sehr labile Verb. darstellen dürfte. Gegen seine Existenzfähigkeit spricht abgesehen von der Konfiguration, wonach Cl und OH an dasselbe C-Atom gebunden sein sollen, der Umstand, daß Dichlormethyläther allmählich unter gelinder Erwärmung in HCl und polymeren (neben etwas gasförmigem) Formaldehyd gespalten wird, wenn man ihn mit der berechneten Menge W. schüttelt. Dieser Zerfall läßt sich aber nur unter der Annahme verstehen, daß Chlormethylalkohol als vorübergehendes Zerstellungsprodukt auftritt:



Umgekehrt ist die B. von Dichlormethyläther aus wss. Formaldehydlösung nur dann verständlich, wenn man voraussetzt, daß infolge der wasserentziehenden Kraft der darüberstehenden gesättigten Chlorwasserstofflg. eine Kondensation aus intermediär gebildetem Chlormethylalkohol unter Wasseraustritt stattfindet.

Die wasserentsiehende Kraft der gasförmigen HCl ist auch die Veranlassung dazu, daß sich beim Zusammentreffen von HCl-Gas mit gasförmigem Formaldehyd gleichfalls sehr viel Dichlormethyläther neben Dichlortetraoxymethylen (und andere Prodd., deren Natur bisher noch nicht festgestellt werden konnte) bildet. Die von GRASSI und MASELLI (Gaz. chim. ital. 28. II. 477; C. 99. I. 412) durch Einw. von HCl auf Trioxymethylen bei 180° dargestellte, bei 166° siedende Verb. dürfte des hohen Kp. und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen kaum Chlormethylalkohol (Methylenchlorhydrin) gewesen sein.

Ebenso entsteht bei der Einw. von HBr auf reine, wässerige, Methylalkohol nicht enthaltende Formaldehydsg. im Widerspruche zu den Angaben HENRY's (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26. 615), der dabei Brommethylalkohol erhalten zu haben glaubt, hauptsächlich nur Dibrommethyläther. Auch wenn man in eine bei niedriger Temperatur gesättigte wss. HBr-Lsg. zerriebenen Paraformaldehyd einträgt, so resultiert nach längerem Stehen fast nur *Dibrommethyläther*, der kleine Mengen *Dibromtetraoxymethylen* enthält. Die B. von Brommethylalkohol war also ebensowenig feststellbar, wie diejenige von Chlormethylalkohol.

Nimmt man nun nicht an, daß bei der Einw. von Trimethylamin auf Monochlor- oder -brommethylalkohol bei 0° oder bei der Entwässerung oder Entsäuerung der Chlorhydrine mittels K₂CO₃ eine Wasserabspaltung und infolge dessen B. von Dichlor-, bezw. Dibrommethyläther stattfindet, so dürften Chlor- und Brommethylalkohol vorläufig als praktisch nicht isolierbare Verbb. anzusehen sein, deren Existenz jedoch als Zwischenglied bei der B. beständigerer Körper, des Dichlor-, bezw. Dibrommethyläthers, angenommen werden kann. (LIEBIG's Ann. 316. 157—95. 22/5. [12/3.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

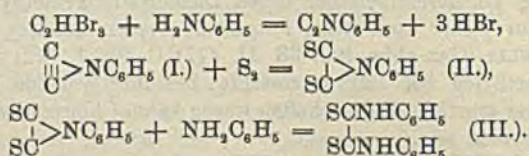
P. Freundler, *Einwirkung der Säurechloride auf Äther in Gegenwart von Zink*. Durch die Arbeit von DESCUDÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1129; C. 1901. I. 1265) veranlaßt, erinnert Vf. daran, daß analoge Untersuchungen von FREUNDLER (LIEBIG's Ann. 118. 33) und von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 899 [Protokoll der Sitzung vom 24/11. 1900] und [3] 25. 3. [Protokoll vom 14/12. 1900]) bereits mitgeteilt sind. Die Rk. von DESCUDÉ ist also nicht absolut neu. Vf. wahrt sich das Recht, seine Unterss. fortzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1226—27. [20/5.*].)

HEESE.

A. Sabanejew u. M. Prosin, *Über eine neue Klasse organischer Verbindungen:*

über cyclische Isonitrile und Nitrile. Vor längerer Zeit hat einer der Vf. (LIEBIG's Ann. 178. 125; C. 75. 626) bei der Einw. von alkoh. Kali auf ein Gemisch von C_6H_5Br und $C_6H_5NH_2$ ein krystallinisches Produkt, Acetyltriphenyltriamin, $C_6H_5(NHC_6H_5)_2NC_6H_5$, erhalten. Hierbei wurde auch die Bildung eines nicht näher untersuchten Isonitrils wahrgenommen und dasselbe als Phenylcarbylamiu,

$\begin{matrix} C \\ || \\ C \end{matrix} > NC_6H_5$, angesprochen. Da die Existenz und Entstehungsweise eines derartigen Körpers großes Interesse beansprucht, unternahmen es die Vf., die genannte Rk. weiter zu untersuchen. Zunächst konnte klargestellt werden, daß die Rk. im allgemeinen den gleichen Verlauf nimmt, ob man nun C_2H_5Br , C_6HBr_3 oder $C_2H_5Br_2$ verwendet. Die B. des Isonitrils wurde zunächst dadurch bewiesen, daß man wohlcharakterisierte Derivate desselben zu erhalten suchte. Ein solches ist das von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 527; C. 80. 311) u. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 12. 290; C. 94. I. 424) dargestellte Dithiooxanilid. Zur alkoh. Lsg. von KOH giebt man nach und nach ein Gemisch von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. C_2H_5Br . Zur Reaktionsmasse fügt man Schwefelblumen und erhitzt das Ganze 2—3 Stdn. am Rückflußkühler. Hierauf fügt man W. hinzu und untersucht die l. und unl. Prodd. getrennt. Es konnten neben Acetyltriphenyltriamin reichliche Mengen Dithiooxanilid (III.) nachgewiesen werden. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:



Die Existenz des Phenylcarbylamins scheint somit erwiesen. Aufser den oben genannten Prodd. konnte ferner, wenn auch nicht in vollständig reinem Zustande, das Dithiooxanil (II.) erhalten werden, und ferner das Isonitril (I.) selbst. Letzteres bildet unter W. aufbewahrbare Krystalle, die gierig CO_2 anziehen, an der Luft rauchen und sich leicht oxydieren; hierbei entsteht wahrscheinlich Oxanil.

Einzelheiten und analytische Daten sollen noch publiziert werden. Die Vf. behalten sich die Ausarbeitung dieser Rk. vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 230—35. 13/5. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

J. Gadamer, Über rechtsdrehendes sek. Butylamin. I. An dem aus rechtsdrehendem sek. Butylsenföl (Löffelkrautöl) dargestellten sek. Butylamin konnte früher (Arch der Pharm. 237. 92; C. 99. I. 885) eine optische Aktivität nicht beobachtet werden. Vf. hat neuerdings gefunden, daß diese Base schwach rechts dreht (HCl-Salz schwach links), und glaubt, daß die starke Abschwächung der optischen Aktivität, welche das Butylsenföl $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ NCS \end{matrix}$ bei seinem Übergang in die Base

$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ erleidet, in gewissem Mafse durch die gewichtliche Verminderung hervorgerufen wird, die aus dem Ersatz der $-NCS-$ (= 58) durch die $-NH_2-$ Gruppe (= 16) im Molekül resultiert, indem infolge der nahezu völligen Gleichwertigkeit von $-NH_2$ mit der gegenüberstehenden Gruppe $-CH_3$ (16 und 15) die Asymmetrie gewichtlich fast aufgehoben wird. Die Einfachheit der Formel des Butylamins läßt erwarten, daß eventuelle Gesetzmäßigkeiten in den Beziehungen chemischer Konstitution zur Größe des Drehungsvermögens bei dessen Derivaten besonders scharf zum Ausdruck kommen, und hat Vf. dahingehende Studien aufgenommen. — Derartige Beobachtungen dürften willkommenes Material liefern für die auf Grund

bisheriger Forschungen aufgestellten Sätze über den Einfluss des asymmetrischen C-Atoms auf optische Aktivität (vgl. hierüber Original; auch LANDOLT: „Das optische Drehungsvermögen“), mit deren Richtigkeit die in nachstehender Tabelle zusammengestellten optischen Konstanten einiger Butylamininderivate zum Teil im Widerspruch stehen:

| | $[\alpha]_D^{20}$ | $[M]_D^{20}$ |
|---|-------------------|--------------|
| d-Sekundäres Butylamin | + 6,42° | + 4,67° |
| d-Sekundäres Butylamin in 5,2196%ig. wss. Lsg. . | + 4,06° | + 2,96° |
| d-Sekundäres Butylaminchlorhydrat in 7,285%iger wss. Lsg. | — 2,05° | — 2,27° |
| d-Sekundärer Butylthioharnstoff in Wasser . . . | +33,97° | +44,15° |
| d-Sekundärer Butylthioharnstoff in 94%ig. A. . . | +22,77° | +30,27° |
| d-r-Dibutylthioharnstoff in 94%ig. A. | +18,53° | +34,84° |
| d-d-Dibutylthioharnstoff in 94%ig. A. | +41° | +77,08° |
| d-Sekundäres Butylsenföl, naturell | +55,27° | +63,56° |
| d-Sekundäres Butylsenföl, künstlich | +61,36° | +70,56° |
| d-Sekundäres Butylsenföl in 5,416%iger Lösung (94%ig. A.) | +66,22° | +76,15° |
| d-d-Dibutylharnstoff | +39,71° | +68,30° |

Experimenteller Teil. Das d-sek. Butylamin wurde aus natürlichem Löflerkrautöl durch Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 in alkoh. wss. Lsg. erhalten. D. 0,9854. Das HCl-Salz ist sehr hygroskopisch und giebt krystallinische Au- und Pt-Salze (letzteres bildet gelbrote Prismen vom F. 204—210°). Das *d-Butylsenföl* entsteht durch Einw. von CS_2 auf die in A. gel. Base bei gewöhnlicher Temperatur und Versetzen des in W. gel. Einwirkungsprod. mit $HgCl_2$ -Lsg. Das abgeschiedene Butylthiocarbaminsäure Hg zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in HgS und Butylsenföl, welch' letzteres mit Wasserdampf abdestilliert wird. — *dd-Dibutylharnstoff*, $CO(NHCH_2CH_2C_2H_5)_2$, aus dd-Dibutylthioharnstoff mittels HgO in verd. alkohol. Lsg. dargestellt, bildet Nadeln, ll. in A., swl in W. — (Arch. der Pharm. 239. 283—94. 25/5. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.)

v. SODEN.

Crotogino, Über Alkylammoniumamalgame. Die B. von Amalgamen erfolgte dadurch, daß ein Quecksilberstrahl in einer Lsg. des substituierten Ammoniumsalzes als Kathode diente; das entstandene Amalgam fließt in ein weites Gefäß, in welchem es die Zersetzungsprodd. des Amalgams abgiebt. Es schien möglich, daß das substituierte Ammonium sich nicht immer unter Abspaltung von Wasserstoff zersetzen und das angewandte Amin regenerieren würde, sondern daß auch Alkylgruppen abgespalten werden können. Amalgame geben Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin (?), Äthylendiamin und Hydrazin. Keine Amalgame bilden Tri- und Tetramethylammoniumsalze, Guanidin und Hydroxylamin. Bei der Zers. der Amalgame entstanden immer die angewandten Basen. Nur bei der Zers. des Amalgams aus *Dimethylamin* entstand Methylamin, wobei Äthan abgespalten wird. Den direkten Nachweis der B. von Äthan hat der Vf. nicht erbracht. Die Ausbeute an Methylamin betrug bis 30% des angewandten Dimethylamins. In der Debatte wird die Möglichkeit erörtert, daß das Methylamin nicht durch Zers. entstand, sondern als Verunreinigung im Dimethylamin vorhanden war. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.]* Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 648—49. 23/5.) BODLÄNDER.

S. Reformatski, Zur Frage der Einwirkung von Natrium auf die Ester organischer Säuren. Der Autor erklärt kurz die Theorie von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 651; C. 87. 514 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1154; C. 88. 743) u. führt diejenigen Thatsachen an, durch welche sie bestätigt wird. Auch die neuen Be-

denken von MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3731; C. 1901. I. 503) gegen die CLAISEN'sche Theorie sucht Vf. zu widerlegen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 235—39. 13/5. [30/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Astachow und S. Reformatski, *Zur Synthese der α -Methyl- β -äthyläthylenmilchsäure*. Der α -Methyl- β -äthyläthylenmilchsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wird durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α -Brompropionsäureester und Propionaldehyd und Zers. des Reaktionsprod. durch W. erhalten. Dichte, schwach gelbe Fl. vom Kp. 213—215°. Die freie α -Methyl- β -äthyläthylenmilchsäure gewinnt man aus dem Ester durch Verseifen mit Barytwasser. Dichter, braungelber, in A. u. Ä. ll., in W. wl. Sirup. Das Ba-Salz, aus der S. u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dargestellt, ist eine gummiartige M. — Das Na-Salz, $\text{NaC}_8\text{H}_{11}\text{O}_3$, krystallisiert in kleinen, zu Warzen gruppierten Täfelchen. — Mit salpetersaurem Quecksilber erhält man einen weissen, allmählich grau werdenden Nd., mit AgNO_3 ebenfalls einen weissen Nd. — CuSO_4 giebt einen feinkörnigen, hellgrünen Nd. Diese Eigenschaften der α -Methyl- β -äthyläthylenmilchsäure beweisen, dafs sie mit der von HANTZSCH u. WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1321; C. **87**. 1320) dargestellten identisch ist. Hierdurch ist bewiesen, dafs bei der Einw. von Natrium auf Propionsäureester die Rk. den gleichen Verlauf nimmt, wie bei der Einw. von Natrium auf Essigsäureester. Somit wird die Ansicht von CLAISEN über den Verlauf der letzteren Rk. bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 239—41. 13/5. [9/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. Protopopow u. S. Reformatski, *Synthese u. Eigenschaften der α -Isopropyl- β -isobutyläthylenmilchsäure*. Auf frisch durchgeglühtes Zink wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von α -Bromisovaleriansäureester u. Isovaleraldehyd gegossen. Das Reaktionsprod. zerlegt man mit W. und H_2SO_4 u. unterwirft das gewonnene Öl der fraktionierten Dest. Der α -Isopropyl- β -isobutyläthylenmilchsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$, hat einen Kp._{140–150} 188—190°. Zur Darst. der freien S. kocht man den Ester mit Barytw. oder wss. NaOH und zers. die Salze mit HCl . Den erhaltenen Sirup löst man in viel h. W. und läfst im Exsikkator abdunsten. Man erhält hierbei die reine α -Isopropyl- β -isobutyläthylenmilchsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH} : (\text{CH}_2)_3$, als lange Nadeln vom F. 120—121°; die Affinitätskonstante K ist 0,00199. Die Verb. ist identisch mit der von WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2336; C. **87**. 1282) aus Natrium und Isovaleriansäureester gewonnenen Säure.

Das Ba-Salz, $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$, wird aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und der S. dargestellt; leimartige M. — Das Na-Salz, $\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3)$, krystallisiert ebenfalls nicht.

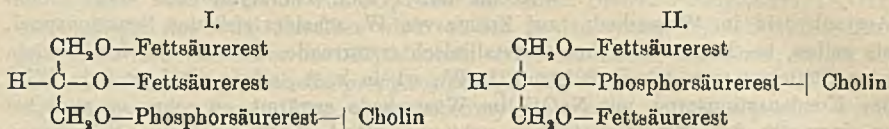
Destilliert man die S. mit 10% ig. H_2SO_4 , so erhält man das Laktone $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, dem von den Vf. die Strukturformel eines γ -Laktons, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_7\text{CO})$, zuerteilt wird. Öliges, neutrales Prod. vom Kp. 241—243°. Giebt beim Kochen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Ba-Salz, $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2$; feinkrystallinisches Pulver. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 242—46. 13/5. [11/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

R. H. Pickard u. A. Neville, *Bemerkung über Pyromucylhydroxamsäure*. Vf. haben die Rkk. der Pyromucylhydroxamsäure studiert in der Absicht, die Furan-carbamide und -carbamate nach der Methode von THIELE u. PICKARD zu erhalten. Diese Verb. erwiesen sich als nicht krystallisierende Öle, welche sich bei der Spaltung zersetzen.

Pyromucylhydroxamsäure, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CONH} \cdot \text{OH}$, erhalten aus Brenzschleimsäure-äthylester u. Hydroxylamin, schm. bei 124° u. bildet ein Benzoylderivat vom F. 134°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 127. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins*. I. Mitteilung. Man nimmt

allgemein für das Lecithin die von STRECKER angegebene a. Formel (I.) an, ohne daß bisher für dieselbe Beweise erbracht sind, welche die vom synthetischen Standpunkte aus ebenfalls berechnete s. Formel (II.) ausschließen. Vf. fand nun, daß



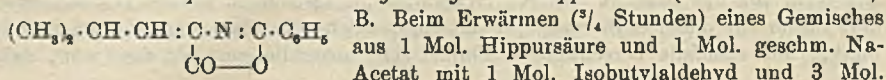
natürliches Lecithin optisch aktiv ist, und daß ihm daher auch mit Recht die a. Formel zugeschrieben wird.

Zur Darst. des Lecithins ging Vf. vom Eidotter aus, vermied aber bei der Extraktion desselben nach den Angaben von STRECKER jedes Erwärmen, um eine Racemisierung oder Hydrolysisierung des Lecithins zu verhindern. Die mittels eines Gemisches von 75% A. + 25% Ä. extrahierte und von dem größten Teil des Ä. durch Durchleiten eines starken Luftstroms befreite filtrierte Lecithinlsg. wird mittels einer k. gesättigten alkoh. Chlorkadmiumlsg. in die STRECKER'sche Chlorkadmium-Lecithinverb., weiße M., F. 199—200°, übergeführt. Dieselbe ist in den gewöhnlichen Solvenzien nur unvollständig l., giebt mit verd. SS. trübe Lsgg., löst sich in einem Gemisch von Glycerin und A., sowie vor allem in einem Gemisch von CS₂ mit A., bezw. mit Ä. Bei der Zers. dieser Verb. durch H₂S oder glatter durch Bleihydrat, resp. durch Silberoxyd erhält man klare Lsgg. von Lecithin, die deutliche Rechtsdrehung zeigen. Doch gelang es nicht, trotz der verschiedensten Verss., aus diesen Lsgg. das Lecithin ohne jede Zers. in völlig trockenem, wägbarem Zustand zu gewinnen. Jedoch kann man die Lecithin-Chlorkadmiumverb. in CS₂ unter allmählichem Zufügen von A. in klare, filtrierbare Lsg. bringen, und ergaben drei Bestimmungen folgende Werte: $[\alpha]_D^{24}$ (c = 0,9968) 11,41°; $[\alpha]_D^{20}$ (c = 1,9936) 11,41°; $[\alpha]_D^{24}$ (c = 3,0224) 11,29°. Danach nimmt mit wachsender Konzentration das spezifische Rotationsvermögen ab. — Zum Schluß teilt Vf. noch einen Vers. mit, der den racemisierenden Einfluß der Wärme auf die Lecithinlsg. zeigt. Der Umstand, daß das freie Lecithin in Lsg. sich bei längerer Einw. von Wärme zum Teil zers., u. der unzers. Teil seine optische Aktivität verliert, erklärt auch, daß bisher optische Aktivität am Lecithin nicht beobachtet worden ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 368—75. 5/5.)

ROTH.

Emil Erlenmeyer jun. u. Jul. Kunlin, Über eine neue Synthese des r-Leucins. Bei der Einw. von NH₃ auf Phenylbrenztraubensäure bildet sich, wie Vff. früher fanden (LIEBIG's Ann. 307. 146; C. 99. II. 339) Phenacetylphenylalanin. Ferner hat sich ergeben, daß SS. der allgemeinen Form R·CH : C(CO₂H)NH·CO·C₆H₅, die durch Kondensation von Aldehyden mit Hippursäure entstehen, durch Alkalien oder SS. in Benzamid u. α-Ketonsäuren der Formel R·CH₂·CO·COOH gespalten werden. Diese Spaltung gelingt nun auch mittels NH₃, aber dieses wirkt sogleich weiter auf die entstandene α-Ketonsäure ein. Man kann auf diese Weise, von der Benzoylamidozimtsäure ausgehend, unmittelbar zum Phenacetylphenylalanin gelangen, und ERLENMEYER und HALSEY benutzten diesen Weg, um aus p-Oxybenzoylamidozimtsäure Tyrosin darzustellen (LIEBIG's Ann. 307. 138; C. 99. II. 300). Die Synthese des racemischen Leucins läßt sich nach den vorliegenden Angaben der Vff. bewerkstelligen, wenn man das anhydridartige Kondensationsprod. aus Hippursäure und Isobutylaldehyd durch Behandeln mit NaOH in die α-Benzoylamido-β-isopropylakrylsäure, (CH₃)₂·CH·CH : C(CO₂H)NH·CO·C₆H₅, überführt und diese mittels Ammoniak spaltet. Auch dieser Vorgang spielt sich in verschiedenen Phasen ab, für die Vff. genaue Formulierung geben.

Kondensationsprodukt aus Isobutylaldehyd und Hippursäure (Formel nebensteh.).



Acetanhydrid im Wasserbade; auf Zusatz von W. scheidet sich das Reaktionsprod. als gelbes, bei längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Öl ab. Farblose Nadeln oder Blättchen (aus A.), F. 87°; unl. in W., wl. in k. A., sl. in Chlf. u. Bzl. Wird das Kondensationsprod. mit NaOH im Wasserbade erwärmt, so schm. es zunächst zu einem Öl, das allmählich in Lsg. geht unter B. der α -Benzoylamido- β -isopropylakrylsäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 187°, unl. in k., wl. in h. W. und Bzl., ll. in A., Ä. und Chlf. Silbersalz, Ag·C₁₃H₁₄O₃N, lichtempfindlicher weißer, in W. wl. Nd. Bariumsalz, Ba(C₁₃H₁₄O₃N)₂ (bei 105° getrocknet), farblose Nadeln (aus h. W.). Calciumsalz, Ca(C₁₃H₁₄O₃N)₂ (getrocknet), seideglänzende Nadeln (aus h. W.).

Erhitzt man die S. mit der fünf- bis sechsfachen Menge konz. Ammoniak im geschlossenen Rohre 8 Stdn. lang auf 150—170°, so erhält man neben Benzamid u. Isovaleriansäure *r-Leucin*, dessen F. übereinstimmend mit den Angaben E. FISCHER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2373) zwischen 290 und 291° (Zers.) gefunden wurde. Dafs die racemische Modifikation vorlag, ergab sich ferner aus dem F. 138—140° des aus dem Leucin dargestellten Benzoylderivats. (LIEBIG's Ann. 316. 145—56. 22/5. [16/3].)

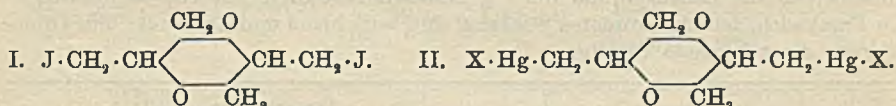
HELLE.

Arthur Croft Hill, *Bemerkungen zur Arbeit von O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase*. Der Vf. hatte J. Soc. Chem. London 73. 634 (C. 98. II. 632) mitgeteilt, dafs, wenn man Hefenmaltase auf konz. Glucoselsgg. einwirken läfst, eine Zunahme der optischen Aktivität und eine Abnahme der reduzierenden Kraft der Lsgg. in dem Verhältnis eintritt, wie es eine teilweise Umwandlung der Glucose in *Maltose* erfordern würde. Die gleichzeitige B. kleiner Mengen von Dextrinen blieb hierbei nicht ausgeschlossen. Die Maltose liefs sich nicht als solche isolieren, dagegen wurde ein Osazon von den Eigenschaften des Maltosazons gewonnen. — EMMERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 600; C. 1901. I. 905) bestätigte die synthetische Wirkung der Hefenmaltase auf Glucose, behauptete jedoch, dafs das sich bildende Disaccharid nicht Maltose, sondern *Isomaltose* sei, während das Enzym gleichzeitig eine beträchtliche Menge von Dextrinen oder dextrinähnlichen Stoffen erzeuge. — Der Vf. hält die von EMMERLING zu Gunsten seiner Auffassung beigebrachten Gründe deshalb nicht für ausschlaggebend, weil 1. die von EMMERLING beobachtete Reversion sehr gering war, 2. die beiden, von EMMERLING mitgeteilten Verss. in ihren Resultaten nicht genügend miteinander übereinstimmten, und 3. der Nachweis, dafs das Osazon vom F. 152° wirklich Isomaltosazon war, nicht genügend scharf geführt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1380—84. 8/6. [16/4.] Davy-Faraday-Laboratorium. London.)

STELZNER.

Julius Sand, *Zur Konstitution der Verbindungen von Äthylen und Allylkohol mit Merkurisalzen*. Wie HOFMANN und SAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1340. 2692; C. 1900. I. 1264; II. 941; vgl. auch BILLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1641; C. 1900. II. 170) festgestellt haben, werden aus Olefinen und Hg-Salzen quecksilbersubstituierte Alkohole und Äther, aus Allylkohol Quecksilberpropylen-glykol, neben höhermolekularen Salzen, gewonnen. Diese Prodd. regenerieren mit Salzsäure mehr oder weniger leicht das Ausgangsmaterial; bei der Einw. von Jod entstehen aus ihnen, unter Ersatz des Hg durch das Halogen, Jodsubstitutionsprodd. Mit Hilfe dieser neuen Rk. und der Bestimmung des Mol.-Gew. liefs sich nunmehr nachweisen, dafs aus Äthylen und Allylkohol mit Merkurisalzen sich je zwei Salzreihen von verschiedener Molekulargröfse bilden. Aus Äthylen und Hg-Nitrat ent-

stehen *Quecksilberäthanolalze*, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$, deren Jodid von Jod glatt in Jodquecksilber und Glykoljodhydrin zerlegt wird; die alkal. Lsg. des beim Einleiten von Äthylen in Merkurisulfatlsg. ausfallenden Nd. liefert, nach Zusatz von Alkali-halogeniden, beim Einleiten von CO_2 Salze des *symm. Dimerkuriäthyläthers*, $(\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$; das Jodid derselben wird von Jod in den *symm. Dijodäthyläther* übergeführt. — Bei der Einw. des Allylkohols auf Merkurisalze entstehen, neben den ll. u. zers. *Salzen des Quecksilberpropylenglykols*, $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, deren Konstitution jetzt durch Darst. eines Dibenzoylsters noch weiter aufgeklärt wurde, wl. Körper, die früher für *Quecksilberallylkoholsalze*, $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, angesehen wurden. Da das Jodid der letztgenannten Verbb. jedoch mit Jod das Di-epijodhydrin (I.) von STOEHR (J. pr. Chem. [2] 55. 88; C. 97. I. 583) ergab, so wird es sehr wahrscheinlich, daß in den „Quecksilberallylkoholsalzen“ in Wirklichkeit *Quecksilberdipropylenoxydsalze* (II.) vorliegen.



Als 21—42 g *Quecksilberäthanoljodid* (Krystalle aus Methylalkohol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHgJ}$, mit 14,97 g Jod und 27 g KJ in 150 ccm W. 5 Minuten gekocht wurden, liefs sich der klaren, auf Zusatz von Salzsäure kein Äthylen entwickelnden Fl. durch Äther *Glykoljodhydrin*, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J}$, (Kp_{16} , 78°) zu 60% der Theorie entziehen. Letzteres vereinigt sich mit Chinolin zu dem *Chinoliniumjodid*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})\cdot\text{J}$; gelbe, zentrich vereinigte Nadelchen aus A.; F. 157° . — Chlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Zerfließliche Nadeln; F. 122° . — *Benzoylverb. des Quecksilberäthanoljodids*, $\text{J}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; silberglänzende Blättchen aus A.; F. 118° ; unl. in W., Alkalien; sonst ll. — Als bei dem Vers., die analoge Acetylverb. zu bereiten, Quecksilberäthanolbromid mit Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht wurde, entstand eine Verb. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{HgBr}$, in welcher die *Bromquecksilberessigsäure*, $\text{Br}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, vorzuliegen scheint; feinkrystallinisches Pulver; F. unscharf $117\text{—}118^\circ$; fast unl. in W. und organischen Solvenzien; ll. in Kalilauge, konz. Salzsäure. — Das *Quecksilberäthylätherjodid*, $(\text{J}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$, lieferte durch kurzes Kochen mit Jodkaliumlsg. den *symmetrischen Dijodäthyläther*, $\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J})_2$, als schweres, braunes Öl, das sich durch Erhitzen mit blankem, trockenem Kupferdraht auf 100° entfärben liefs, bei 160° unter 7 mm Druck noch nicht übergang und sich bei höherer Temperatur zers. Der süßlich riechende Äther gab bei mehrstündigem Erhitzen mit Chinolin auf 100° eine rotgelbe Krystallmasse; aus dieser zog k. A. das *Monochinoliniumsalz*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{J})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J}$, (gelbe Nadelchen aus A.; F. 176°) aus, während das *Dichinoliniumsalz*, $\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_9\text{H}_7\cdot\text{J})_2$, (rubinrote Prismen aus A.; F. 254° unter Zers.; zwl.) zurückblieb. — Das nur schwer krystallisiert zu erhaltende *Quecksilberpropylenglykoljodid*, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgJ}$, giebt mit Jod bei 40° ein fl. Jodhydrin; während es selbst schon durch Essigsäure leicht in Hg-Salz und Allylkohol gespalten wird, ist seine *Dibenzoylverb.bindung* $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{HgJ}$ (F. 100°) sogar gegen rauchende Salzsäure beständig. — Das *Quecksilberdipropylenoxydjodid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Hg}_2\text{J}_2$ (früher „*Quecksilberallylkoholjodid*“, $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{OHgJ}$), reagiert mit sd. wss. KJ-Lsg. nur langsam unter B. von *Diepijodhydrin* (I.); glänzende Prismen aus Spirit; sechseckige Täfelchen aus Chlf.; F. 160° .

Vers., durch Einw. von Jodalkylen auf Verbb. mit der Gruppe $\cdot\text{C}\cdot\text{HgJ}$ Kohlenstoffverkettungen zu erzielen, führte nicht zum Ziel; so wurde z. B. aus Quecksilberäthanoljodid und Jodmethyl zwar Jodquecksilber, statt des erwarteten Propylalkohols jedoch Äthylen und Methylalkohol erhalten. — Durch SnCl_2 in alkal. Lsg. wird aus dem Quecksilberäthanolbromid nur die Hälfte des Hg als Metall gefällt;

nebenher bildet sich eine flüchtige, sehr giftige, intensiv carbylaminartig riechende Substanz, in welcher vielleicht das *Dioxyquecksilberdiäthyl*, $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, vorliegt.

Die *Hg-Bestimmung in jodhaltigen Verbb.* gelingt nur durch Erhitzen der Substanz mit Kalk und Wägen des abdestillierenden Metalls; löst man die Probe unter Zusatz von NaCl in Salzsäure, behandelt in der Hitze mit Bromwasser und fällt mit H_2S , so sind die erhaltenen schwarzen Ndd. jodhaltig, und der Gehalt an Hg wird 2–3% zu hoch gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1385–94. 8/6. [8/5.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften. München.)

STELZNER.

G. Lunge und J. Bebie, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen*. (Fortsetzung von LUNGE u. WEINTRAUB, Z. f. angew. Ch **1899**. 441; C. **99**. I. 1272.) Vff. haben als Formel der Cellulose $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$ beibehalten und beziehen ihre Angaben hierauf. Die Resultate der Stickstoffbestimmungen werden teils in den auf 0° und 760 mm reduzierten ccm Stickoxyd, die von 1 g Substanz entwickelt wurden, angegeben, so in Frankreich, teils in Prozenten Stickstoff (in Deutschland und England). Zur Orientierung dient folgende Tabelle:

| Name | Formel | Kubikzentimeter NO pro 1 g | Prozente N |
|--------|---|-------------------------------|------------|
| Dodeka | $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8(\text{NO}_3)_{12}$ | 226,27 | 14,14 |
| Endeka | $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_9(\text{NO}_3)_{11}$ | 215,17 | 13,47 |
| Deka | $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{10}(\text{NO}_3)_{10}$ | 203,35 | 12,75 |
| Ennea | $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_{11}(\text{NO}_3)_9$ | 190,75 | 11,96 |
| Okto | $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_8$ | 177,19 | 11,11 |
| Hepta | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_7$ | 162,36 | 10,18 |
| Hexa | $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{14}(\text{NO}_3)_6$ | 145,93 | 9,15 |
| Penta | $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_{15}(\text{NO}_3)_5$ | 127,91 | 8,02 |
| Tetra | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{16}(\text{NO}_3)_4$ | 107,81 | 6,76 |

Zur Analyse werden die Prodd. in dem von LUNGE und WEINTRAUB beschriebenen App. getrocknet, jedoch nicht bei 40°, wo schon eine minimale Zers. eintritt, sondern bei 30–32°. Die Stickstoffbestimmungen wurden in LUNGE's Gasvolumeter ausgeführt. Die Auflösungszeit ist abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Materials. Solange die Struktur der Cellulose erhalten bleibt, ist zur völligen Lsg. nur kurze Zeit erforderlich, bei kompakten Prodd. bis 20 Stunden. — In letzterem Falle verhindern die von LUNGE empfohlenen Schwanenhalstrichterchen jeden Verlust. Zur Ausspülung des Trichterchens kann konz. oder auch ein wenig verd. Schwefelsäure verwendet werden, ohne dafs aber hierdurch, wie WILLIAMS (Mon. scient. [4] **13**. 820) angegeben hat, bei Anwendung der letzteren die Resultate um 0,2% höher ausfallen. Zur Restimmung der Löslichkeit in Ä.-A. wurde, wenn nur wenige Prozente l. Bestandteile vorhanden sind, das Prod. längere Zeit mit Ä.-A. behandelt, das Ungelöste abfiltriert, gewaschen getrocknet und gewogen. Bei gröfserer Löslichkeit wird die Nitrocellulose in geschlossenen Cylindern mit einem bestimmten Quantum Ä.-A. behandelt, von der aufstehenden klaren Fl. ein aliquoter Teil abpipettiert, eingedampft und bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vor dem Eindampfen fügt man unter gutem Umrühren W. zu, wodurch sich die Nitrocellulose in fein verteilter flockiger Form abscheidet und gut trocknet.

A. Einfluss des Wassers auf den Nitrierungsvorgang. Das Resultat der Nitrierung wird in erster Linie durch das Mengenverhältnis von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser bestimmt. Um den Einfluss des Wassers zahlenmäfsig zu erhalten, wurde das Nitriergemisch von gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure, D. 1,83, und Salpetersäure, D. 1,5, mit wechselnden Mengen W. versetzt. Auch die übrigen Faktoren wurden möglichst konstant gehalten, Temperatur 16–18°,

Nitrierungsdauer 24 Stunden. Das angewandte Cellulosematerial war chemisch reine Verbandwatte. Diese wurde noch mit verd. Sodalg. gekocht, gut ausgewaschen und zuletzt mit A. und Ä. behandelt, vor der Nitrierung sodann bei 100° getrocknet und im Exsikkator erkaltet gelassen. Die Nitrierung wurde im allgemeinen in weithalsigen, gut verschließbaren, Glaszylindern vorgenommen, bei Nitrierungen bei erhöhter Temperatur in dem von LUNGE und WEINTRAUB beschriebenen Apparate. Nach 24 Stunden wurde das Nitriergemisch abgegossen, das Nitrierungsprod. auf einer Porzellannutsche durch Pressen von der Hauptmenge der anhaftenden S. befreit und hierauf in kleinen Portionen in viel k. W. eingetragen, dann auf eine Nutsche gebracht, einige Zeit mit k. W. behandelt und schliesslich während etwa 2 Tagen möglichst oft mit h. W. übergossen. Es wurde erhalten:

| Versuch | Kubikzentimeter NO pro 1 g | Prozente N | Löslichkeit in Äther-Alkohol 3:1 | Ausbeute | Nitriergemisch | | |
|---------|----------------------------|------------|----------------------------------|----------|--------------------------------|------------------|------------------|
| | | | | | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | H ₂ O |
| 1. | 217,73 | 13,65 | 1,50 | 177,5 | 45,31 | 49,07 | 5,62 |
| 2. | 210,68 | 13,21 | 5,40 | 176,2 | 42,61 | 46,01 | 11,38 |
| 3. | 203,49 | 12,76 | 22,00 | — | 41,03 | 44,45 | 14,52 |
| 4. | 200,58 | 12,58 | 60,00 | 167,0 | 40,66 | 43,85 | 15,49 |
| 5. | 196,35 | 12,31 | 99,14 | 159,0 | 40,14 | 43,25 | 16,61 |
| 6. | 192,15 | 12,05 | 99,84 | 153,0 | 39,45 | 42,73 | 17,82 |
| 7. | 184,78 | 11,59 | 100,02 | 156,5 | 38,95 | 42,15 | 18,90 |
| 8. | 174,29 | 10,93 | 99,82 | 144,2 | 38,43 | 41,31 | 20,26 |
| 9. | 155,73 | 9,76 | 74,22 | 146 | 37,20 | 40,30 | 22,50 |
| 10. | 148,51 | 9,31 | 1,15 | 138,9 | 36,72 | 39,78 | 23,50 |
| 11. | 133,94 | 8,40 | 0,61 | 131,2 | 35,87 | 38,83 | 25,30 |
| 12. | 103,69 | 6,50 | 1,73 | — | 34,41 | 37,17 | 28,42 |

Die erhaltenen Nitrierungsprodd. stellen im allgemeinen keine einheitlichen Körper dar, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen. Bei 5,6% W. wurde der von VIELLE als Maximum bezeichnete Stickstoffgehalt von 214 cem noch um ein geringes überschritten. Die Vergrößerung des Wassergehaltes hat bis etwa 11% nur geringe Verminderung des Stickstoffgehaltes zur Folge. Mit 16,6% W. werden vollständig l. Prodd. erhalten, diese Gruppe der Kollodiumswollen schließt mit 20,5% W. ab. Sinkt der Stickstoffgehalt unter 160 cem, so nimmt die Löslichkeit wieder ab, die Nitrierungsstufen von der Hexanitrocellulose abwärts sind unl. in Ä.-A. Bei einem Wassergehalte von 25% aufwärts ist bei 24stündiger Einw. keine vollständige Nitrierung mehr zu erreichen, bei längerer Einw. der Säuregemische entstehen Prod. mit den Eigenschaften der Oxycellulose. Sie sind ganz oder teilweise l. in verd. Alkalien und können aus der Lsg. durch SS. oder A. wieder abgeschieden werden, sie färben sich intensiv mit basischen Farbstoffen, reduzieren FEHLING'sche Lsg. und liefern Phenylhydrazinverb.

Die Struktur der Baumwolle erleidet durch die Nitrierung bei zunehmendem Wassergehalte der Säuregemische eine starke Veränderung. Bis zu einem Gehalte des Säuregemisches von etwa 15% W. blieb sie fast unverändert, von etwa 18% an erscheinen die Fasern etwas zusammengezogen, auch ist die charakteristische Drehung der Baumwollfaser verloren gegangen. Bei noch höherem Prozentsatze von W. wird die Struktur fast gänzlich zerstört, das Lumen ist aufgerissen, die Fasern sind in kleine Partikelchen zerfallen, die sich unter einander zu knolligen Massen verfilzen. Bei 23—25% erreicht diese zerstörende Wirkung ihr Maximum. Bei noch verdünnteren Säuregemischen bleiben die Fasern wieder intakt, nur werden sie bei längerer Einw. in kleinere Teilstücke gespalten. Bei den Nitriergemischen, welche Kollodiumwolle liefern, ist die Nitrierung bei Zimmertemperatur schon nach 4 Stunden be-

endet, die Ausbeute ist grösser als bei 40°, die Löslichkeit etwas geringer. Bei 60° tritt rasch eine teilweise Denitrirung ein, die Ausbeute nimmt rapide ab. Wird die Nitrierungsdauer bei 60° auf $\frac{1}{4}$ Stunde beschränkt, so erhält man ein Prod. von 182,8 ccm NO, 99,71% Löslichkeit und 146,7% Ausbeute. Die so bei höherer Temperatur erhaltenen Nitrocellulosen geben aber nach einer Privatmitteilung von BRÖNNERT nicht spinnbare Kollodien und sind für die Zwecke der Kunstseidefabrikation unbrauchbar.

Nach der Mitteilung von WYSS-NAEF (Z. f. angew. Ch. 1899. 30; C. 99. I. 458) wird bei der Fabrikation der Zellstoffseide in Besançon die Kollodiumwolle durch 4—6stündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemisch von 85 Teilen Schwefelsäure und 15 Teilen rauchender Salpetersäure hergestellt. LUNGE und WEINTRAUB konnten aber auf diese Weise keine Kollodiumwolle erhalten. Verss. der Vf., nach dieser Vorschrift bei 30 und 40° zu nitrieren, führte zwar zur vollständigen Nitrierung, die Prodd. waren aber nur zu 15—17% l., die Angaben von WYSS-NAEF sind nur mit Vorsicht zu brauchen.

B. Einfluss der Schwefelsäure auf den Nitrierungsvorgang. Mit Salpetersäure allein kommt man nicht über die Dekanitrocellulose hinaus, zur Erreichung höherer Nitrierungsgrade ist ein Zusatz eines wasserbindenden Mittels, am einfachsten von Schwefelsäure, nötig. Die Verss. wurden so variiert, dass die Schwefelsäuremenge wechselt, wobei namentlich jene Säuregemische Berücksichtigung fanden, die zu Kollodiumwollen führen, also 18,5—21% W. enthielten. Die Steigerung der Verhältnisse von Salpetersäure von 1:1 auf 1:3 hat eine absolute Zunahme des Stickstoffgehaltes von etwa 10 ccm NO zur Folge, bei einem Mengenverhältnis von Cellulose zu Salpetersäure von 1:30. Eine Herabsetzung desselben auf 1:12 bedingt eine Abnahme im Stickstoffgehalte von etwa 5 ccm NO. Bei dem Säureverhältnisse 1:3 nimmt bei zunehmender Verdünnung der Stickstoffgehalt in derselben Weise ab, wie bei dem Verhältnis 1:1. Auch hier vermögen Säuregemische mit einem Unterschiede im Wassergehalte von nur 1—2% schon erheblich verschiedene Prodd. hervorzubringen. Die Resultate mit dem Säureverhältnisse 1:3,8 sind fast identisch mit jenen des Verhältnisses 1:3. Bei dem Säureverhältnis 1:5 tritt im Vergleich mit dem Verhältnisse 1:3 eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 4 ccm NO ein. Daraus ist zu ersehen, dass, wenn die den Nitrierungsgrad erhöhende Wirkung der Schwefelsäure einmal in diesem Überschuss vorhanden, eine weitere Steigerung desselben das Resultat nur noch in geringem Mafse zu beeinflussen vermag. Alle diese Verss. wurden bei Zimmertemperatur und einer Nitrierungszeit von 24 Stdn. ausgeführt. Durch zweistündige Einw. bei 35° konnten dieselben Prodd. erhalten werden wie unter den obigen Bedingungen. Nach den Ergebnissen dieses Abschnittes ist die wichtigste Rolle beim Nitrierungsvorgange unbedingt dem W. zuzuschreiben.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Verhältnis von Salpetersäure zu W. genau konstant gehalten und die Schwefelsäuremenge variiert. Bis zu einem Gehalte von etwa 33% Schwefelsäure konnte bei Zimmertemperatur und einer Nitrierungsdauer von 24 Stunden keine vollständige Nitrierung erreicht werden, es blieb immer noch unveränderte Cellulose. Die Cellulosebestimmung ergab bei diesen Prodd. Differenzen von 5—10%, welche sich auf die Ggw. von Oxycellulose zurückführen ließen. Die B. der Oxycellulose wurde durch die Bestimmung ihrer Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen verfolgt. Es wurden 0,5 g Substanz mit 150 ccm einer 5‰ig. Methylenblaulsg. eine Stunde lang in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten 100 ccm abgossen und der Verlust an Methylenblau im Kolorimeter von LUMMER und BRODHUN durch Vergleich mit 100 ccm der Stammlsg. ermittelt. Bei grossem Gehalt an Oxycellulose musste diese auf 0,25—1,125‰ verd. werden. 1 g reine Cellulose fixierte 0,0012 g

Methylenblau. Bei konz. Säuregemischen zeigten die erhaltenen Prodd. im Vergleich mit der Cellulose keine erhöhte Anziehungskraft zu Methylenblau. Bei Vers. 6. in obiger Tabelle fixierte 1 g 0,0021 g Methylenblau, von Vers. 8.: 0,0036 g, von Vers. 11.: 0,0120 g. Bei einem Nitrierungsgemisch mit 26% W. erreichte die Fixierung das Maximum von 0,0123 g. Die mit den verd. Säuregemischen zu erhaltenden Prodd. sind also eigentlich anzusehen als Gemische von Nitrocellulosen mit Nitrooxycellulosen. Nach BRÖNNERT, wie auch nach VIGNON (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 509; C. 1900. II. 811) soll im Gegensatz zu obigen Resultaten eine B. von Oxycellulose auch bei den konz. Gemischen stattfinden. VIGNON bestimmte das Reduktionsvermögen seiner Prodd. gegen FEHLING'sche Lsg. und fand dasselbe ungefähr gleichgroß bei nitrierter Cellulose wie bei nitrierter Oxycellulose. Die reduzierende Wirkung geht also nicht parallel mit der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen, und es ist daher kaum wahrscheinlich, daß diese beiden Erscheinungen auf dieselbe Ursache, einen Gehalt an Oxycellulose, zurückzuführen seien. Auch qualitative Verss. mit einer mittels SO_2 entfärbten Fuchsinlg. (SCHIFF'sches Reagens) deuteten darauf hin, daß die B. von A ldehydgruppen bei konz. Säuregemischen sehr gering ist, daß sie aber ebenso wie die Methylenblauk. mit der Verdünnung der Nitriersäuren zunimmt. Das niedrigste Nitrierungsprod. war bei Anwendung von Salpetersäure, D. 1,4, allein Dinitrocellulose. Es gelang jedoch nicht, dieses Prod. von der gleichzeitig vorhandenen unveränderten Cellulose zu trennen, noch auch letztere durch verlängerte Behandlung in den gleichen Nitrierungsgrad umzuwandeln. Oxycellulose war hierbei nur wenig gebildet. Bei Zusatz von 5% Schwefelsäure zu der Salpetersäure, D. 1,4, nimmt die B. von Oxycellulose um mehr als das Doppelte zu. Verss., das Nitrierungsprod. zu isolieren, schlugen auch hier fehl, es näherte sich der Trinitrocellulose. Durch weitere Zusetzung von Schwefelsäure wurden zunächst wiederum Gemische von Nitrocellulose mit unveränderter Cellulose erhalten. Cellulosefreie Prodd. gaben folgende Versuche:

| Versuch | Kubikzentimeter NO pro 1 g | Prozente N | Löslichkeit in Äther-Alkohol | Ausbeute | H_2SO_4 | HNO_3 | H_2O |
|---------|----------------------------|------------|------------------------------|----------|-------------------------|----------------|----------------------|
| 1. | 147,78 | 9,27 | 14,22 | 134 | 41,86 | 35,82 | 22,32 |
| 2. | 164,50 | 10,32 | 92,30 | 142 | 38,47 | 40,19 | 21,34 |
| 3. | 171,57 | 10,76 | 98,24 | 151 | 40,83 | 38,72 | 20,45 |
| 4. | 175,78 | 11,02 | 98,90 | 153 | 42,92 | 37,40 | 19,68 |
| 5. | 195,00 | 12,23 | 99,58 | 155 | 48,03 | 34,18 | 17,79 |
| 6. | 203,71 | 12,77 | 99,82 | 166 | 49,37 | 33,38 | 17,25 |
| 7. | 207,70 | 13,02 | 99,32 | 165 | 50,71 | 32,50 | 16,79 |
| 8. | 209,10 | 13,11 | 7,65 | 167 | 52,81 | 31,27 | 15,92 |
| 9. | 214,62 | 13,45 | 2,63 | 173 | 54,92 | 30,06 | 15,02 |
| 10. | 217,26 | 13,62 | — | 173 | 60,00 | 27,43 | 12,57 |
| 11. | 219,28 | 13,75 | — | 174 | 62,10 | 25,79 | 12,11 |
| 12. | 220,66 | 13,83 | — | 175 | 62,95 | 24,95 | 12,10 |
| 13. | 219,34 | 13,75 | — | 175 | 63,72 | 25,31 | 10,97 |
| 14. | 218,73 | 13,71 | — | 175 | 64,56 | 24,65 | 10,79 |
| 15. | 219,44 | 13,76 | — | — | 65,28 | 28,02 | 6,70 |
| 16. | 218,95 | 13,72 | — | 173 | 64,55 | 26,55 | 8,88 |
| 17. | 221,98 | 13,92 | — | 173 | 63,35 | 25,31 | 11,34 |

Das Verhältnis der Cellulosemenge zu der im Nitriergemisch enthaltenen Salpetersäure war etwa 1:25. Bei Vers. 1. liefs sich durch das von BRÖNNERT angegebene Reagens, 95%ig. A. mit 4% Chlorcalcium, ein Prod. ausziehen, daß sich vom ursprünglichen Material nur um 0,07% N unterschied, so daß nur noch Spuren von Cellulose vorhanden gewesen sein können. Ein Prod. genau vom Stickstoffgehalt der

Dekanitrocellulose und mit vollständiger Löslichkeit ergab Vers. 6. VIEILLE, ebenso LUNGE und WEINTRAUB, haben mit konz. Salpeter-Schwefelsäure, 10:1, eine unl. Dekanitrocellulose erhalten, so daß also zwei Formen der Dekanitrocellulose, eine l. und eine unl., existieren und sich hierdurch die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit dieser Nitrierungsstufe erklären. Vers. 7. ergab ein über die Dekanitrocellulose noch hinausgehendes Prod. mit völliger Löslichkeit, was für die Sprenggelatinefabrikation von Bedeutung ist. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure nahm dann die Löslichkeit rasch wieder ab, aber trotz eines Wassergehaltes von 15% wurde eine Endekanitrocellulose erhalten, die sonst nur mit den ganz konz. Säuregemischen zu erzielen war.

C. Über den höchsten, mittels Salpeter-Schwefelsäure erreichbaren Nitrierungsgrad der Cellulose. In der Litteratur sind darüber widersprechende Angaben vorhanden. Verss. 10.—14. der letzten Tabelle zeigen, daß man mit nicht ganz konz. Säuregemischen, also auf verhältnismäßig billigem Wege Prodd. erzielt, die sich dem Stickstoffgehalte der wirklichen Hexanitrocellulose (14,14%) mehr als alle früheren durch Salpeter-Schwefelsäure direkt erhaltenen nähern, nämlich 13,83% N enthalten. Im Vers. 16.—17. wurde ein Gemisch von Salpetersäure, D. 1,5, und Schwefelsäure, D. 1,82, mit verschiedenen Mengen W. verd. und hierbei wohl das höchste, je durch direkte Nitrierung, ohne Auswaschen des in Ä.-A. Löslichen, erhaltene Nitrierungsprod. der Cellulose, das unbedingt größtenteils aus zwölfmal nitrierter Cellulose besteht, gefunden. Diese höchste Nitrierungsstufe erwies sich als nicht beständig. Der Stickstoffgehalt einer feucht aufbewahrten Probe sank nach einigen Monaten auf 13,5%. Dieser Gehalt, der Endekanitrocellulose entsprechend, blieb dann konstant.

Das bisher innegehaltene Verhältnis der Schwefelsäure zu Salpetersäure 2,50 bis 2,52:1 wurde nunmehr in 3,3:1 und 2:1 geändert. Auch hier wurden bei 10 bis 11% W. sogar noch etwas höher nitrierte Prodd. erhalten, als mit den konz. Gemischen. Es scheint also bei diesen letzteren bereits wieder eine teilweise Verseifung des Esters einzutreten. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Nitrierungsdauer bedeutend abgekürzt werden. Bei der Nitrierung bei erhöhter Temperatur steigt der Stickstoffgehalt bis zu einem bestimmten Maximum und nimmt dann bei weiterer Einw. der SS. wieder ab. Es muß daher in jedem Falle die günstigste Nitrierungszeit für eine bestimmte Temperatur ermittelt werden. Dadurch, daß bei der Reinigung des Nitrierungsproduktes jede Verwendung h. W. vermieden wurde, gelang es nicht, den Stickstoffgehalt noch etwas zu steigern, wohl aber litt die Stabilität des Prod. (Schluß folgt.) (Z. f. angew. Ch. 14. 483—88, 507—15. 14/5. u. 21/5. Zürich. Technisch-chemisches Labor. des Polytechnikums.)

Woy.

J. J. Murumow, J. Sack u. B. Tollens, *Über Oxycellulose und Hydrocellulose*. Wie die *Oxycellulosen*, welche nach v. FABER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2589; C. 99. II. 901) aus Fichtenholz oder Baumwolle mit Salpetersäure, sowie aus Baumwolle mit Brom und Ca-Carbonat entstehen, giebt auch das Prod., welches man aus Baumwolle durch $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ erhält, beim 8-stündigen Erhitzen mit Kalk und Wasser *Cellulose*, *Isosaccharinsäure* und *Dioxybuttersäure*. — Für die Oxydation mit $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ empfehlen die Vff. folgende Vorschrift, welche sich von der von VIGNON (Bull. d. la Soc. Chim. de Paris [3] 19. 791. 25. 135; C. 97. II. 843. 1900. II. 948) gegebenen durch die Verminderung der KClO_3 -Menge unterscheidet. Je 30 g Verbandwatte, 3 l W., 100 g KClO_3 und 125 ccm konz. Salzsäure werden unter Umrühren über freiem Feuer erhitzt, bis nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. die Faser zerfallen ist; die Ausbeute an abgasaugtem, mit 80% ig., schließlich mit 95% ig. A. ausgewaschenem und getrocknetem Prod. beträgt 86% der angewandten Baumwolle. Setzt man das Kochen weiter fort, so sinkt die Ausbeute auf 70%, und die Oxycellulose schwillt beim Auswaschen so stark auf, daß sie nicht mehr gut zu reinigen ist. Das Präparat besteht aus kurzen, mkr.

Fäden, die in Natronlauge mit schön goldgelber Farbe teilweise l. sind, sd. FEHLING'sche Lsg. reduzieren und sich mit Jodlsg. kaum oder garnicht, mit Chlorzinkjodlsg. dagegen violett bis dunkelblau färben; die lufttrockene Oxycellulose der obigen Bereitungsart verlor bei 100° 5,04, bezw. 5,01% W.; das Präparat aus der länger mit dem Oxydationsgemisch behandelten Baumwolle gab dagegen 7,10% W. ab.

Murumow und Tollens, *Über die Hydrocellulose*. Durch Digerieren mit Schwefelsäure von 45° Bé. nimmt Baumwolle, wie GIRARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2834; Ann. Chim. Phys. [5] 24. 337) gezeigt hat, W. auf, unter B. von Hydrocellulose. Die Prodd. sind, wie die Vff. mitteilen, je nach der Stärke der angewandten S., der Baumwolle in ihrer Struktur noch mehr oder weniger ähnlich. Digeriert man 40 g lufttrockne Baumwolle 14 Stdn. mit 268 g Schwefelsäure von 45° Bé., so gewinnt man eine wie Baumwolle aussehende, doch schon recht brüchige M., die sich mit W., A., Ä. gut auswaschen läßt, sich mit Natron nur wenig färbt und sich in der Lauge kaum l., auf FEHLING'sche Lsg. ohne Wirkung ist und verd. Jodlsg. nicht, Chlorzinkjodlsg. dagegen violett bis blau färbt. — Bei Anwendung einer S. von 50° Bé. erwies sich die Struktur der Baumwolle stark verändert; das Prod. war sehr brüchig, färbte Jodlsg. schwach, Chlorzinkjodlsg. aber sehr stark blau, reduzierte sd. FEHLING'sche Lsg. etwas und wurde von konz. Natronlauge unter teilweiser Lsg. und Gelbfärbung in eine Gallerte verwandelt. — Läßt man die S. 2 Tage lang einwirken, so zeigt das Material etwas gallertartige Beschaffenheit, läßt sich aber durch Behandeln mit A. und Ä. in ein feines Pulver verwandeln. — Die Hydrocellulose l. sich durch 8-stündiges Kochen mit 3% iger Schwefelsäure etwas (anscheinend unter B. von *d*-Glykose) und giebt beim Kochen mit Kalk und W. gleich den Oxycellulosen *Isosaccharinsäure* und amorphe Kalksalze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1427—34. 8/6. [24/4.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.)

STELZNER.

B. Tollens, *Über Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pektinkörper, sowie Traganth*. Wie aus dem vorstehenden Ref. hervorgeht, müssen Oxy- und Hydrocellulose einander nahe stehende Körper sein; beide enthalten noch Cellulose, welche in den Oxycellulosen ätherartig gebunden sein dürfte; über eine wirkliche Oxycellulose, das *Celloxin*, $C_6H_8O_6$ (weniger wahrscheinlich $C_6H_{10}O_6$), haben v. FABER u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2589; C. 99. II. 901) berichtet. Die Annahme, daß die bisher bekannt gewordenen Oxycellulosen Vereinigungsprodd. von Cellulose und Celloxin sind, erklärt deren Verhalten gegen Alkalien auf das beste; bei der Einw. der letzteren wird Cellulose abgeschieden und das Celloxin in *Isosaccharinsäure*, *Dioxybuttersäure* u. a. zerlegt. Diese Zerlegung giebt über die Konstitution des Celloxins leider keinen Aufschluß, da *Isosaccharinsäure* und *Dioxybuttersäure* auch aus anderen Kohlehydraten durch Einw. von Kalk oder Alkali entstehen. Die Eigenschaften der Oxycellulosen, sowohl der älteren, Cellulose haltigen Produkte, als auch der von NASTUKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 719; C. 1901. I. 932) und VIGNON aus diesen durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit SS. dargestellten Präparate, weisen auf die Ggw. von sauren, d. h. Carboxylgruppen hin, während ihre Reduktionskraft für FEHLING'sche Lsg. und ihre Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Osazone zu bilden, für die Anwesenheit von Aldehyd- oder Ketongruppen spricht. — Die Hydrocellulosen, d. h. die unter der Einw. von Mineralsäuren bestimmter Konzentration aus Cellulose hervorgehenden Hydrationsprodd., und ähnliche Substanzen finden sich in der Natur als sog. *Hemicellulosen*.

Die Cellulosen und ihre Derivate lassen sich in vier Gruppen einordnen:

A. Cellulose.

B. Hydratisierte Cellulosen (Hydro- und Hemicellulosen).

C. Cellulosen mit sauren, d. h. Carboxylgruppen; hierzu gehören u. a. die Pektinsäuren.

D. Cellulosen mit sauren Carboxylgruppen und reduzierenden, d. h. Aldehyd- oder Ketongruppen (Oxycellulosen, Celloxin).

Die Ggw. der COOH-Gruppe in den Oxycellulosen bringt es mit sich, daß in diesen Körpern das Verhältnis von H : O nicht wie 1 : 8, sondern wie 1 : 8—9 ist; hierdurch wird eine Unterscheidung der Gruppen C u. D von A und B ermöglicht. — Die carboxylhaltigen Celluloseabkömmlinge können, außer durch Oxydation, auch durch Einw. von Alkalien auf Derivate mit Aldehydgruppen entstehen; BUMCKE u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2493; C. 99. II. 752), welche hierauf zuerst hinwiesen, bezeichnen sie als *Acidcellulosen*. Die *Hydracellulose*, welche eben genannte Forscher durch Einw. von H_2O auf Cellulose erhielten, soll nach den Analysen ihrer Entdecker die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{36}H_{62}O_8$, besitzen, müßte also, da in ihr das Verhältnis von H : O = 1 : 8 ist, zu den Hydrocellulosen der Gruppe B gehören. Aus dieser Hydracellulose, sowie auch aus der ursprünglichen Cellulose haben BUMCKE und WOLFFENSTEIN durch Fällen des Natronlaugeauszuges mit Schwefelsäure die säureartige *Acidcellulose* gewonnen, welcher sie die Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ zusprechen. — Der Vf. ist jedoch der Ansicht, daß die analytischen Befunde von WOLFFENSTEIN u. BUMCKE mit der Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ auch bei der Hydracellulose bestens übereinstimmen; er reiht deshalb, wie es der Bildungsweise und den Eigenschaften der Verb. nach ohne Zwang möglich ist, die Hydracellulose unter den Oxycellulosen ein, zu denen auch die Acidcellulose gehört.

Die sauren Cellulosederivate besitzen gleich den *Pektinstoffen* meist gallertartige Eigenschaften; so hat z. B. SACK die aus Holz + Salpetersäure gewonnene Oxycellulose „künstliche Pektinsäure“ genannt. Da auch in den Pektinstoffen mehr O vorhanden ist als dem Verhältnis 1 : 8 entspricht, so dürften sie ebenfalls Carboxylgruppen enthalten (vgl. TOLLENS, LIEBIG's Ann. 286. 292; C. 95. II. 370) und zu den Acidcellulosen gehören; von anderen Oxycellulosen unterscheiden sie sich jedoch, außer durch das Fehlen von reduzierenden Gruppen, dadurch, daß sie neben Cellulose- auch Pentosegruppen enthalten, mithin bei der Hydrolyse Arabinose, bezw. Xylose, liefern und mit Phloroglucin und Salzsäure eine violettrote Rk. geben.

Der *Traganth* besitzt manche Ähnlichkeit mit den Pektinstoffen und dürfte wie diese Carboxylgruppen enthalten. Das *Oxybassorin*, welches HILGER und DREYFUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1178; C. 1900. I. 1217) aus dem Traganth isoliert und $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ formuliert haben, soll nach der Meinung seiner Entdecker keine Carboxylgruppe enthalten, obwohl es ausgesprochen sauren Charakter und zwei durch Metalle ersetzbare H-Atome besitzt; der Vf. ist jedoch der Ansicht, daß im Oxybassorin sogar zwei Carboxylgruppen vorhanden sein dürften, obwohl das Oxybassorin dann eine wasserstoffärmere Formel haben müßte, als HILGER und DREYFUS annehmen. — Aus den Prodd. der Hydrolyse von (Faden-)Traganth haben die genannten Autoren durch direkte Krystallisation nur Arabinose gewonnen, während WIDTSOE und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 143; C. 1900. I. 405) neben Arabinose (bezw. aus anderen Sorten: Xylose) noch Fucose isolieren konnten. Bei der Wiederholung letzterer Verss. ist es OSHIMA ebenfalls gelungen, aus hydrolysiertem Traganth Fucose mittels ihres Phenylhydrazons abzuscheiden u. den Zucker aus seinem Hydrazon in reiner Form abzuscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1434—41. 8/6. [24./4.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.)

STELZNER.

E. Valenta, *Cellulosetetracetat als Ersatz für Kollodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitratemulsionen*. Vf. hat Verss. zur Herst. von Kopieremulsionen mit Cellulosetetracetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_8$ (C. 96. I. 405. 1119; II. 567; 1900. I. 271), angestellt. Das Präparat (fabrikmäßig dargestellt von der Firma Gebrüder KOLKER in Breslau) bildet eine weiße, flockige, schwach nach Nitrobzl. riechende M. L. in $CHCl_3$, Epichlorhydrin, Nitrobzl., Eg., unl. in Aceton, A., Ä., Bzl. Die Lsg. in

CHCl_3 läßt sich mit Aceton verdünnen u. verträgt bis zu gewissem Grade Alkoholzusatz, weshalb sich solchen Lsgg. die in A. gel. Chemikalien gleichmäßig inkorporieren lassen, was bei reinen CHCl_3 -Lsgg. nicht der Fall ist. Es lassen sich auf diese Weise gut vergießbare Emulsionen darstellen, die brauchbare Kopierpapiere liefern. Die Empfindlichkeit der erhaltenen Papiere liegt zwischen der Empfindlichkeit von Albuminpapier u. jener guten Celloidinpapiers. (Wird fortgesetzt.) (Photographische Korrespondenz 1901. Sep. v. Vf. April. Photograph. Lab. der k. k. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt Wien.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Paul C. Freer und A. M. Clover, *Über die Bestandteile der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* L. (Jamaica Dogwood)*. Von dem auf den Westindischen Inseln u. dem anliegenden Küstengebiete einheimischen, zu den Leguminosaceen gehörigen Baume *Piscidia Erythrina* L. (Jamaica Dogwood) findet die Wurzelrinde medizinischen Gebrauch als Hypnoticum. Als wirksames Prinzip galt eine aus A. in farblosen Prismen krystallisierende Verb. F. 192°, das Piscidin. Die Unterss. der Vff. haben ergeben, daß diese Verb. kein chemisches Individuum ist, sondern aus zwei verschiedenen Körpern besteht.

Zur Unters. gelangten die Auszüge der pulverisierten Rinde mit W., mit CHCl_3 und mit Lg. Das wss. Extrakt enthält die größte Menge fester Substanz, deren Hauptbestandteil das Ca-Salz einer von den Vff. *Piscidinsäure* genannten S. ist. Dasselbe wird durch Alkoholzusatz zu dem stark eingedampften wss. Auszuge ausgefällt u. durch Kochen mit Tierkohle in wss. Lsg. gereinigt. Es ist sl. in W. und daher zerfließlich. Die freie S. wird durch Fällen der wss. Lsg. des Ca-Salzes mit Bleiacetat und Zers. des Bleisalzes mit H_2S in Alkoholsuspension gewonnen. Die freie S. kann auch direkt aus dem konz. wss. Auszuge durch fraktioniertes Fällen mit Bleiacetat u. Zers. des Bleisalzes erhalten werden. Sie ist sl. in W., wl. in Ä., unl. in CHCl_3 , Bzl., Lg. Aus äth. Lsg. scheidet sie sich in zähen Klumpen aus, die der Glucose ähneln. Wird der äth. Lsg. bis zu beginnender Ausscheidung CHCl_3 zugesetzt, so scheidet sich die S. beim Stehen in fiederigen Krystallen aus. Beim Erkalten der w. Lsg. krystallisiert die S. nur aus Methylpropylketon als Lösungsmittel, F. 182—185°. Bei 185° beginnt CO_2 zu entweichen. Die Analysenzahlen entsprechen der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7$. Die S. ist zweibasisch u. ähnelt in ihren Eigenschaften den Schleim- und Zuckersäuren. Bei der Oxydation mit KMnO_4 wird das Molekül vollständig zerstört u. K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, wahrscheinlich auch KHCO_3 gebildet. Beim Erhitzen giebt sie Karamelgeruch und verkohlt schließlich zu einer porösen Kohle. Beim Erhitzen der S. mit Resorcin u. ZnCl_2 auf 210° entsteht eine in alkal. Lsg. intensiv fluoreszierende Verb. Die beiden Carboxylgruppen stehen demnach in γ, γ' -Stellung. — Durch dreistündiges Kochen der S. mit HCl-haltigem, absol. A. wird *Piscidinsäuremonoäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$, gebildet. Glänzende Nadeln, F. 207 bis 208°. Der neutrale Ester kann auch durch längeres Kochen mit absol. alkoh. H_2SO_4 nicht erhalten werden. — Wird die alkoh. Lsg. der S. mit Anilin kurze Zeit erwärmt, so entsteht das *Anilinsalz der Piscidinsäure*. Glänzende, weiße Blättchen, F. 149°. Bei zweistündigem Erhitzen auf 170—180° geht das Anilinsalz unter Wasserabgabe in *Piscidinsäuredianilid*, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_2$, über. Weiße Nadeln (aus Ä.), F. 196°. — Eine neutrale Piscidinsäurelsg. wird von Cu- oder Ba-Salzen nicht gefällt, Hg-Salze bewirken einen hellgelben Nd., AgNO_3 -Zusatz veranlaßt das Ausfallen des weißen, sich schnell schwärzenden Ag-Salzes. Das Pb-Salz ist weiß u. beständig. — Mit Jodwasserstoffsäure lassen sich nach ZEISEL's Methode Methoxylgruppen in der Piscidinsäure nicht nachweisen. Auch beim Erhitzen mit HJ (D. 1,96) im ge-

geschlossenen Rohre auf 100° entsteht kein Jodmethyl, dagegen in geringer Ausbeute eine bei 120° schm. Verb. Gelbe Nadeln, die nicht analysiert wurden. Bromwasserstoffsäure (D. 1,12) bleibt auch bei 150° ohne Einw. auf die S. — Acetylierungsversuche mit der S. führten nicht zu kryst. Prodd., dagegen wurde durch fünfständiges Erhitzen des Esters mit Essigsäureanhydrid auf 100° *Diacetylpiscidinsäuremonoäthylester*, $C_{17}H_{20}O_6$, erhalten. Weisse, rhombische Schuppen, F. 149—151°. — Es gelang nicht, ein aromatisches Derivat aus der S. zu isolieren, dieselbe scheint demnach keine aromat. Gruppe zu enthalten, sondern zur aliphatischen Reihe zu gehören, wofür auch die Leichtlöslichkeit in W. u. die Ähnlichkeit mit Zuckersäure spricht. — Durch Einw. von Brom auf die S. wurden glänzende, farblose Nadeln (F. 234—236° unter Zers. u. Entw. von HBr) erhalten. Die Analysenzahlen stimmen am besten für ein Dibromadditionsprod. $C_{11}H_{13}O_2Br_2$ (?). — Zur völligen Aufklärung der Struktur der S. genügte das vorhandene Material nicht, jedoch geht aus den erhaltenen Resultaten hervor, daß die Piscidinsäure der Formel $C_9H_9O(OH)_2(COOH)_2$ entspricht.

Chloroformextrakt. Chlf. entzieht der Rinde ausschließlich krystallinische Bestandteile, aber keine Piscidinsäure. Durch erschöpfende Extraktion wurden aus 15 (engl.) Pfund Rinde 90 g Chloroformrückstand erhalten. Derselbe wurde in folgender Weise weiter verarbeitet. Zunächst wurde die Lsg. desselben in 400 ccm $CHCl_3$ mehrere Tage stehen gelassen. Es hatten sich dann 8 g eines weissen Körpers, F. 150—155°, abgesetzt. Das auf das halbe Volum eingedampfte Filtrat wird dann mit dem gleichen Volum Ä. verd. u. unter guter Kühlung mit Kalilauge (1:3) extrahiert. Die Kalilauge wird tiefrot u. nimmt die Hälfte des Gehaltes der Chlf.-Ä.-Lsg. auf. — A. Neutraler Rückstand der Äther-Chloroformlsg. Der neutrale Rückstand der Ä.- $CHCl_3$ -Lsg. hinterläßt nach dem Stehen mit 200 ccm Ä. 10 g Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation aus h. A. in zwei Verb. getrennt werden konnten: 1. Hellgelbe, sehr feine Nadeln, F. 216°. — 2. Farblose, grobe Prismen, F. 201°. Mengenverhältnis 1:5. Aus der äth. Lsg. werden durch Lg. 10 g einer Verb. (F. 50—80°) ausgefällt. Der Rückstand der Ä.-Lg.-Lsg. liefert nach dem Verseifen mit KOH eine in farblosen Schuppen kryst. Verb. (F. 123 bis 125°), die wahrscheinlich ein komplexer A. ist. — B. Aus dem alkal. Auszuge der Äther-Chloroformlsg. konnte nur ein amorphes Harz isoliert werden.

Ligroinextrakt. Durch Extraktion der Rinde mit w. Lg. werden derselben ebenfalls die Verb. F. 216 u. 201° entzogen. Außerdem enthält das Lg.-Extrakt eine aus dem $CHCl_3$ -Extrakt nicht isolierte Verb. F. 159°.

Die *Verbindung F. 201°* giebt Zahlen, die für die Formel $C_{23}H_{20}O_7$ (bezw. $C_{21}H_{18}O_6(OCH_3)_2$, da sich nach ZEISEL zwei Methoxygruppen nachweisen ließen) u. Mol.-Gew. 408 stimmen. Rechtwinkelige, stark lichtbrechende Prismen mit keilförmigen Enden. Ll. in $CHCl_3$, l. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä. u. Lg., unl. in Alkali. — Kocht man die Verb. mit 2%ig. methylalkoh. KOH 10—12 Stdn. lang am Rückfluschkühler, so wird aus dem angesäuerten, vom A. grösstenteils befreiten Reaktionsgemisch durch W. ein Gemisch der unveränderten Substanz F. 201° mit einer anderen Verb. ausgefällt. Durch Ausschütten der $CHCl_3$ -Ä.-Lsg. des Gemisches mit Alkalilsg. u. Ansäuern der alkal. Lsg. wird eine (aus A.) in viereckigen, gelben Plättchen krystallisierende *Verbindung F. 159°* isoliert. L. in A. u. $CHCl_3$, wl. in Ä. u. Bzl. L. in w. (nicht in k.) Sodalslg. Analysenzahlen und Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel $C_{22}H_{20}O_8$. — Durch dreistündiges Kochen der Substanz F. 201° mit 7%ig. methylalkoh. Kali wurde ein alkal. *Produkt F. 136°* erhalten. Sehr flache Plättchen mit irregulären Ecken (aus A.). L. in $CHCl_3$, A., Bzl., wl. in Ä. Analysenzahlen u. Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel $C_{22}H_{20}O_7$. — Die Beziehungen der Verb. $C_{22}H_{20}O_7$ zu den auffallend zusammengesetzten Alkalieinwirkungsprodd. $C_{22}H_{20}O_8$ u. $C_{22}H_{20}O_9$ konnten nicht auf-

geklärt werden. Nimmt im Gegensatz zu der Verb. F. 159° kein Br auf. Die Verb. F. 159° läßt sich durch Kochen mit stärkerer Kalilsg. in die Verb. F. 136° umwandeln.

Die *Substanz F. 216°* ist gemäß der Formel $C_{22}H_{18}O_6[C_{30}H_{12}O_4(OCH_3)_2]$ zusammengesetzt. Feine, gelbe Nadelchen. L. in Bzl. und $CHCl_3$, wl. in Ä. und A., unl. in Lg., W. oder Alkalilsg. — Durch Einw. von Brom in $CHCl_3$ -Lsg. entsteht unter HBr-Entw. u. weitgehender Zers. des Moleküls eine Verb. F. 267°. Tiefgelbe Nadeln.

Die für die Verb. $C_{22}H_{18}O_6$ gefundenen Analysenzahlen kommen den von HART (Amer. Chem. J. 5. 9) für das Piscidin, $C_{23}H_{24}O_8$, ermittelten Zahlen sehr nahe. Nach HART's Angaben dargestelltes Piscidin ist ein Gemisch der beiden Verbb. F. 201 und 216°, in dem die Verb. F. 201° überwiegt. Unterss. von CUSHNY über die Wirksamkeit dieses Gemisches ergaben, daß dasselbe nicht als das wirksame Prinzip von Piscidiarinde anzusehen ist.

Kocht man die aus dem Chloroformextrakt isolierte *Verbindung F. 50—80°* mit schwach angesäuertem A., so scheidet sich in beträchtlicher Menge die Verb. F. 216° aus, während die resultierende Fl. FEHLING'sche Lsg. reduziert. Aus der Lsg. in CCl_4 scheidet sich auf Zusatz von Brom eine Bromverb. F. 245° aus. Wahrscheinlich ist die Verb. F. 50—80° ein Glucosid.

Die nur im Ligroinextrakt enthaltene *Verbindung F. 159°* giebt bei Analyse u. Molekulargewichtsbestimmung am besten auf die Formel $C_{25}H_{22}O_7$ (?) stimmende Zahlen. Farblose, monokline Krystalle. L. in $CHCl_3$ u. Bzl., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. u. Alkalilsg.

Die *Verbindung F. 150—155°* (aus dem Chloroformextrakt) ist nach der Formel $C_{30}H_{32}O_7$ zusammengesetzt. Farblose Nadeln (aus A.). — Durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 50° wird A. abgespalten u. eine *Verbindung C₁₈H₁₆O₈*, F. 275°, gebildet. Rechtwinkelige Plättchen. Wl. in Aceton u. Eg., swl. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$, ll. in kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien. — Durch Acetylieren auf übliche Weise giebt die Verb. $C_{20}H_{22}O_7$ leicht ein *Diacetylderivat*, $C_{24}H_{28}O_9$, F. 183°. Das Spaltungsprod. $C_{18}H_{16}O_8$ giebt ebenfalls ein *Diacetylderivat*, $C_{22}H_{26}O_9$, F. 177—178°. — Durch Einw. von Jodmethyl u. geringer Mengen KOH auf die Verb. $C_{20}H_{22}O_7$ entsteht eine *Verbindung F. 141°*, die ein Dimethylderivat der Verb. $C_{18}H_{16}O_8$ zu sein scheint. Nach dem Ergebnis der Analysen der Verb. F. 150—155° u. ihrer Derivate sind andere Formelreihen nicht ganz ausgeschlossen, da die Molekulargewichte nicht in befriedigender Weise bestimmt werden konnten. (Amer. Chem. J. 25. 390—413. 19/5. 1901. [Okt. 1900.] Laboratory of General Chemistry. University of Michigan.)

ALEXANDER.

A. Tschirch und J. Klaveness, *Über die Ugandaaloe*. Ugandaaloe ist im vorigen Jahre auf den Londoner Markt gebracht worden, bildet gelbbraune, eigentümlich riechende Stücke u. gehört zum Capaloëtypus. Sie ist von NAYLOR u. BRYANT sowie EVANS (Pharmaceutical Journal 1899. 1/4. u. 1900. 24/11.) schon untersucht worden. Die von den Vf. in ähnlicher Weise wie bei anderen Aloësorten (vergl. TSCHIRCH u. KLAVENESS, Arch. der Pharm. 239. 231; C. 1901. I. 1318) ermittelten Bestandteile sind folgende:

1. *Ätherisches Öl* (durch Dest. der Aloë mit 1%ig. Kaliumcarbonatlsg. gewonnen, sehr wenig), riecht rosen- oder melissenartig u. erstarrt in der Kälte. — 2. *Ugandaaloin* (Ausbeute 5—6%; wurde am besten nach dem Verf. von LÉGER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 792; C. 1900. II. 1082 mittels CH_3OH und Chlf. isoliert), $C_{18}H_{11}(OH)_3(OCH_3)_4$, krystallisiert in doppelbrechenden, gelben Prismen aus A. mit $1H_2O$ u. ist identisch mit *Capaloin*. Zum Vergleich wurde letzteres aus Capaloë dargestellt. Eigenschaften: Gelbe Nadeln aus A., F. 138—139°, ll. in W., A., Aceton, Eg., verd. Alkalien u. NH_3 , Mineralsäuren, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe. Giebt weder

die KLUNG'sche Halogenid-, noch Cyanrk. Beim Sättigen einer wss. Capaloinlg. mit Borax tritt nach ca. 20 Minuten intensiv grüne Fluoreszenz auf (SCHONTETEN'sche Rk.; Nataloin giebt dieselbe nicht). Eine Lsg. von Capaloin in Natronlauge wird mit einem Krystall von Ammoniumpersulfat orange. — *Dibenzoylugandaaloin*, $C_{16}H_{14}(C_6H_5CO)_2O_7$, hellgelbes Pulver, F. 107—108°. Ugandaaloin giebt mit Cl und Br krystallinische Verbh., mit alkoh. HCl ein schwarzes Pulver (verwandt mit Alonigrin?) u. wird durch HNO_3 zu Chrysammin-, Pikrin- u. Oxalsäure oxydiert. — 3. *Ugandaaloharx* besteht aus *Ugandaaloresinotannol-p-cumarsäureester*, $C_6H_4(OH) \cdot CH : CHCOOC_{23}H_{21}O_7$, welcher entweder identisch oder nahe verwandt mit dem entsprechenden Ester der Natalaloë (vgl. TSCHIRCH, KLAVENESS, l. c.) ist. — 4. *Emodin* wird aus den wss. sauren Fällungsfüssigkeiten der Reinharzdarst. (welche kein Aloinrot, wie die Natalaloë, geben) durch Eindampfen u. Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Beträchtliche Mengen erhält man ferner durch Lösen von Ugandaaloë in gleichen Teilen Aceton, Fällen des Harzes mit Ä. u. Krystallisierenlassen des konz. Filtrats. (Arch. der Pharm. 239. 241—49. 25/5. [12/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

L. Laband, *Zur Verbreiterung des Zinks im Pflanzenreiche*. Vf. giebt eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Litteratur. Vf. selbst hat einige auf dem stark zinkhaltigen Boden von Scharley O/S. in der Nähe von Galmeigruben gewachsene Pflanzen auf Zink untersucht, die sorgfältig gereinigten, bei 100° getrockneten Pflanzen nach HALENKE mit konz. Schwefelsäure und HgO zerstört und in 100 g der getrockneten Pflanzen 0,252 g $ZnO = 0,2021$ g Zn gefunden. In einer zweiten Probe wurden durch Elektrolyse 0,2018% Zn gefunden. (Z. Unters. Nahr.-Genussm. 4. 489—92. 1/6. Lab. für angewandte Chemie der Kgl. Univ. München.) Wox.

P. Talleur, *Ein die Keimperiode der Buche charakterisierendes Glucosid*. Die Beobachtung, daß der hypokotyle Stamm der Buche im Keimstadium beim Zerquetschen deutlichen Geruch nach Wintergrünöl verbreitet, führte auf die Vermutung, daß auch hier, wie es vielfach bei anderen Pflanzen festgestellt worden ist, ein Glucosid und ein Ferment vorhanden sind. Es gelang Vf., durch geeignete Behandlung der jungen Pflänzchen beide Körper voneinander zu trennen, durch Zusammenbringen der beiden Fil. den charakteristischen Geruch willkürlich zu erzeugen und sowohl die Ggw. von Glucose nach Einw. des Ferments als auch die von Salicylsäure in den jungen Pflänzchen nachzuweisen. Das Glucosid, das wahrscheinlich mit dem von Gaultheria procumbens identisch ist, ist nur in der hypokotylen Axe u. in geringer Menge im oberen Wurzelende enthalten, findet sich weder im Samen, noch in irgend welchen Teilen der älteren Pflanze, ist demnach charakteristisch für die Keimperiode der Buche und scheint in Beziehung zu dem Stoffumsatz während des Keimens zu stehen. (C. r. l'Acad. des sciences 132. 1235—37. [20/5.*]) MACH.

Leo Wachholz, *Untersuchungen über Häminkrystalle*. Häminkrystalle lassen sich mittels aller starken Mineralsäuren u. organ. SS. gewinnen, wenn dieselben zu diesem Zwecke mit A. (90—95%) vermischt angewandt werden. Zur Häminkr., die an gewöhnlichem oder mit einer Delle versehenem Objektglas oder im Uhrglas vorgenommen wird, eignet sich am besten eine Mischung von 90—95% ig. A. u. konz. H_2SO_4 im Verhältnis von 1:10000, oder von A. und Milchsäure, bezw. Eisessig in gleichen Teilen. Das Erwärmen muß vorsichtig geschehen. — Das Hämoglobin eines Blutes, welches überhohen (über 200°) Temperaturen ausgesetzt war; wird zu einem noch unbekanntem Derivat verändert. Dasselbe l. sich in k. u. noch schneller h. konz. HCl oder in „Ameisensäureanhydrid“ (wohl wasserfreie Ameisensäure gemeint, Pr.) zu einer braunroten Fl., die selbst in stärkerer Konzentration außer vollständiger Lichtabsorption mit Ausnahme von Rot u. Gelb, das Absorptionsband

des Hämatins in saurer Lsg. nicht liefert. Mit W. verd. ändert diese Lsg. ihr Verh. nicht, durch Kalilauge entsteht ein Nd. Derselbe l. sich leicht in konz. H_2SO_4 zu saurem Hämatoporphyrin, giebt aber mittels „Ameisensäureanhydrid“ u. A. bei Zusatz von NaCl keine Häminkrystalle.

Fauliges Blut, welches mit dem Spektroskop untersucht, sich als hämochromogenhaltig erweist, aber mit Eg. behandelt das Hämatinspektrum liefert, kann trotzdem zur Häminrk. ungeeignet sein. Vielleicht sind es irgend welche Nebenprodd. der Fäulnis, die die Häminrk. stören, bezw. unmöglich machen. Aus einem von CO-Vergiftung herrührenden Blute, das 2 Jahre, allerdings mit Borax konserviert, aufbewahrt, trotzdem aber in Fäulnis übergegangen war, u. kein CO-Hb, wohl aber CO-Hämochromogen enthielt, konnten mittels NaCl u. Eg., bezw. Eg-A. Häminkrystalle gewonnen werden. Dieses positive Resultat erklärt Vf. damit, daß das Blut unter gehindertem Luftzutritt der Fäulnis unterlag, außerdem mit konservierender Boraxlösung vermischt war. Vielleicht übte auch die Ggw. von CO einen günstigen Einfluß aus.

Verunreinigungen des Blutes mit Eisenrost, Sublimat, Tierkohle, ZnO, Thonerde, Formaldehyd, Teerfarbstoffen störten die Häminrk. nicht; besonders gilt dies für die Eisenverb. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 21. 226—39. Krakau. Gerichtl.-med. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Otto Zimmermann, *Über künstlich beim Menschen erzeugte Glykokollverarmung des Organismus und die Abhängigkeit des Glykokollgehaltes von der Gallensekretion.* Durch völliges Ableiten der Galle nach aufsen gelingt es, einen Organismus herzustellen, in welchem eingeführte Benzoësäure als solche wieder ausgeschieden wird. Diese Thatsache liefert den Beweis, daß wir in der Galle, resp. Leber, als gallenbereitendem Organe, die einzige Glykokollquelle des Organismus haben. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 22. 528—33. 1/6. Berlin.)
PROSKAUER.

Joseph Nerking, *Quantitative Bestimmungen über das Verhältnis des mit siedendem W. extrahierbaren Glykogens zum Gesamtglykogen der Organe.* Im Anschluß an seine frühere Arbeit (PFLÜGER's Arch. 81. 636; C. 1900. II. 291) untersucht Vf., wieviel von dem gesamten in den Muskeln enthaltenen Glykogen durch W. extrahierbar ist und wieviel davon erst durch Aufschliefsung mit Kalilauge erhalten werden kann, also als Glykogeneiweißverbindung zugegen ist. Er findet nun, daß von dem Gesamtglykogen des Kalbfleisches ca. 67—72,5% in wasserlöslicher und 33—27,5% in gebundener Form vorhanden sind. Von dem Gesamtglykogen des Hammelherzens befinden sich ca. 83,5% in freiem und 16,5% in gebundenem Zustand. (PFLÜGER's Arch. 85. 313—19. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.)
BURIAN.

Joseph Nerking, *Über die elementare Zus. und das Invertierungsvermögen des Glykogens.* Reinstes durch wiederholtes Umfällen der essigsäuren Lsg. mit A. aschfrei und fast N-frei erhaltenes, ohne Erwärmen mit Alkali dargestelltes Glykogen hat weder, wie einige Autoren wollen, die Zus. $6(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$, noch auch, wie SABANEJEV annimmt, die Formel $10(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$, sondern entsprechend der Angabe von KEKULÉ die Zus: $(C_6H_{10}O_5)_n$ ohne Konstitutionsw.

Die Invertierung des Glykogens geht am vollständigsten vor sich bei Verwendung von 2—2,2%iger HCl und bei 3—5 stündigem Sieden. Es werden dann ca. 97% des ersteren in Traubenzucker übergeführt. Durch eine der 2,2%igen HCl äquivalente Citronensäure wird das Glykogen nicht invertiert. (PFLÜGER's Arch. 85. 320—29. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.)
BURIAN.

Joseph Nerking, *Über Fetteiweißverbindungen.* Bekanntlich lassen sich getrocknete und gepulverte Organe nicht ohne weiteres, sondern erst nach voraus-

gebender künstlicher Verdauung mit Pepsin-HCl vollständig durch Ä.-Extraktion entfetten. Die Wirkung der peptischen Verdauung kann hier nun entweder in einer mechanischen Aufschliessung von okkludiertem Fett oder aber in einer chemischen Zerlegung von Fett-Eiweißverb. bestehen. Zur Entscheidung dieser Alternative untersuchte Vf., ob auch homogene tierische Fll. bei der Verdauungsmethode mehr Fett geben, als bei direkter Ä.-Extraktion; ist dies der Fall, dann erscheint eine rein mechanische Wirkung der Verdauung ausgeschlossen. Thatsächlich liefert mit Pepsin-HCl verdautes Pferdeblutserum mehr Ä.-Extrakt (ca. 0,25%) als frisches oder blofs mit HCl digeriertes Serum (0,18—0,20%), so daß hier Fett aus einer Verbindung abgespalten zu werden scheint. Dagegen ist bei Magermilch zwischen den direkt und den nach Verdauung erhaltenen Werten kein Unterschied vorhanden.

Vf. untersuchte nun noch bei einer Reihe reiner Eiweißstoffe, ob die zuerst mit Ä. erschöpften Substanzen nach Digestion mit Pepsin-HCl wiederum Ä.-Extrakt liefern. Es fand sich, daß nach vollständiger Erschöpfung mit Ä. Paraglobulin noch ca. 1,45%, Muskel-Stromasubstanz ca. 3,5%, Submaxillarmucin ca. 3% und Kleber ca. 10,5% Fett enthält, welches erst nach vorheriger Verdauung extrahierbar ist. Hingegen werden Serumalbumin, Muskulin, Myosin, Myoglobulin, Casein, Laktalbumin, Ovalbumin, Ovomuroid, die Eiweißstoffe aus Hafer, Erbsen, Linsen und Bohnen und Maisfibrin schon durch direkte Ä.-Extraktion von ihrem Fett vollständig befreit. Er scheint also gewisse Eiweißstoffe zu geben, die Fett chemisch gebunden enthalten, und zwar sind dies gerade jene, die auch eine Kohlehydratgruppe besitzen. (PFLÜGER's Arch. 85. 330—44. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.).

BURIAN.

W. Camerer jun., *Über die chemische Zus. des Schweißes*. Die im Licht, Heißluft- und Dampfbad von einem gesunden jungen Mann produzierten Schweißae enthielten zwar wechselnde Mengen von Trockensubstanz, die Zus. der letzteren aber war ziemlich konstant. Sie hatte im Mittel ca. 10% N und 58% Asche. Der Gesamt-N bestand zu 34% aus Harnstoff-N, zu 7,5% aus Ammoniak-N, der Rest aus dem N anderer bisher (bis auf Spuren von Eiweiß und Harnsäure) noch nicht ermittelter Substanzen. (Z. Biolog. 41. 271—74. Stuttgart).

BURIAN.

G. v. Bunge, *Der wachsende Zuckerkonsum und seine Gefahren*. Vf. weist darauf hin, daß bei Ersatz der kohlehydratreichen Vegetabilien durch reinen Rohrzucker in der Nahrung leicht ein Mangel an Kalk und Eisen eintreten könne, der besonders für den noch wachsenden Organismus bedenklich sei. Zur Begründung seiner Behauptung führt Vf. den Kalk- und Eisengehalt verschiedener Nahrungstoffe an; von diesen Zahlen sind die folgenden neu:

Auf 100 g Trockensubstanz kommen (in Milligrammen):

| | Honig | Birnen | Datteln | Pflaumen | Feigen |
|-----|-------|--------|---------|----------|--------|
| CaO | 6,7 | 95,0 | 108,0 | 166,0 | 400,0 |
| Fe | 1,2 | 2,0 | 2,1 | 2,8 | 4,0. |

Vom Honig wurde eine vollständige Aschenanalyse ausgeführt: 100 Teile der anorganischen Stoffe im Honig enthalten:

| K ₂ O | Na ₂ O | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Cl | SiO ₂ |
|------------------|-------------------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------------------|
| 80,05 | Spur | 0,66 | 3,79 | 0,71 | 0,17 | 9,30 | 4,90 | 1,52. |

Der Honig besitzt demnach wegen seines niedrigen Ca- und Fe-Gehaltes als Ersatzmittel des Zuckers geringere Vorzüge als die süßen Früchte (bes. Feigen). (Z. Biolog. 41. 155—166. Basel).

BURIAN.

Erwin Voit, *Die Größe des Eiweißzerfalles im Hunger*. Vf. bespricht an der Hand zahlreicher älterer Unterss. die Bedingungen, welche die Größe des Eiweiß-

zerfalles beim hungernden Tiere beeinflussen. Derselbe hängt vor allem ab von den das Ausmaß der Gesamtzers. bestimmenden Momenten, daneben aber auch von der Körperbeschaffenheit, d. h. von dem Verhältnis des Eiweißes zum Fett im Organismus. (Z. Biolog. 41. 167—95. München. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

BURIAN.

Max Bleibtreu, *Fettmast und respiratorischer Quotient*. Der Verfasser berichtet ausführlich über die früher (PFLÜGER's Arch. 56. 464) vorläufig mitgeteilten Experimente. Durch (in einem besonderen App. angestellte) Respirationsverss. an mit Roggenmehl gemästeten Gänsen wird gezeigt, daß bei der Fettbildung aus Kohlehydraten, wie theoretisch zu erwarten war, der respiratorische Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ durch

Wachsen des Zählers ohne Abnahme des Nenners beträchtlich ansteigt. Dies beweist, daß der bei der Fettbildung aus Kohlehydraten freiwerdende O_2 nicht, wie LIEBIG glaubte, respiratorischen O_2 zu ersparen, zu ersetzen vermag, sondern daß er durch partielle Oxydation des Kohlehydrats überschüssige CO_2 , „atypische CO_2 “, liefert. Bezüglich der Details und der theoretischen Überlegungen mußt auf das Original verwiesen werden. (PFLÜGER's Arch. 85. 345—400. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.)

BURIAN.

Ernst Weinland, *Zur Magenverdauung der Haifische*. Der reine Magensaft von Haifischen reagiert gewöhnlich sauer. Der Säuregrad schwankt zwischen 8,0 und 45,5 ccm Normalsäure in 100 ccm Saft. Die überwiegende Menge der S. ist aber nach den Analysen des Vf.'s nicht als HCl anzusehen; da auch H_2SO_4 (und H_3PO_4) nur in geringen Mengen vorhanden sind, so muß die Acidität hauptsächlich durch die Anwesenheit einer organischen S. bedingt sein. Der Saft enthält ein proteolytisches Enzym, das nicht nur (schneller) in saurer, sondern auch (langsamer) in alkal. Lsg. wirksam, also mit Pepsin nicht ganz identisch ist. Ferner ist sowohl im Extrakt der Magenschleimhaut, als auch im (filtrierten) Mageninhalt von Raja ein diastatisches Ferment nachweisbar, wofür im Magen alkalische Rk. herrscht. (Z. Biolog. 41. 275—94. Neapel. Physiol. Abteil. d. zoolog. Station.)

BURIAN.

Albert Spiegler, *Über den Stoffwechsel bei Wasserentziehung*. Wasserentziehung bewirkt bekanntlich bei den verschiedenen Tieren eine Steigerung des Eiweißzerfalls, welche noch in die Nachperiode hinübergreift. Doch tritt zu Anfang gewöhnlich eine Herabsetzung der N-Ausscheidung ein; bei kurzdauernden (eintägigen) Durstverss. ist, wie Vf. zeigt, diese Herabsetzung die Regel. Die N-Vermindeung ist nach dem Vf. eine Folge der durch den Wassermangel verlangsamten Resorption. Mit der Rückkehr zur normalen Wasseraufnahme werden dann die im Darm verbliebenen unresorbierten Reste nachträglich resorbiert, so daß gerade in der Nachperiode die N-Steigerung am größten ist. — Während bei ausgewachsenen Tieren nach STRAUB (Z. Biolog. 38. 537; C. 99. II. 1003) im Durste die Fettzersetzung nicht gesteigert ist, soll dies bei noch wachsenden Tieren nach dem Vf. der Fall sein. (Z. Biolog. 41. 239—70. Wien. Lab. f. medicin. Chemie.)

BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rubner und Schmidtmann, *Einwirkung der Kaliindustriewässer auf die Flüsse*. Vf. äußern in einem im Auszug wiedergegebenen Gutachten ihre Bedenken gegen die der Gewerkschaft Carlsfund erteilte Konzession zur Errichtung einer Kalifabrik, nach welcher die Endlaugen von 125 Tonnen täglicher Verarbeitung unter gewissen Bedingungen in die Innerste geleitet werden dürfen. In Rücksicht darauf, daß diese Konzessionierung von grundsätzlicher Bedeutung für weitere Fabrikanlagen

sein dürfte, weisen Vff. zunächst darauf hin, daß in den nächsten Jahren eine Ausdehnung der Kaliindustrie im großen Stile zu erwarten steht, die nicht nur das Flußgebiet der Elbe, sondern ebenso das der Weser betreffen wird, u. kennzeichnen sodann die weitgehenden Schädigungen, welche durch ein Ansteigen der Härte des zur Ableitung benutzten Flußwassers auf 30°, wie es in der Konzession als maximal zulässig bezeichnet wurde, herbeigeführt werden würden. Infolge des hohen Mg- u. Cl-Gehaltes der Endlaugen ist die Verwendung des Flußwassers als Trinkwasser u. für gewerbliche Zwecke so gut wie ausgeschlossen, und außerdem ist auch eine für die Landwirtschaft sehr bedenkliche Verschlechterung des Grundwassers im Flußgebiet zu erwarten. Auf Grund der ausführlich gegebenen, hierauf bezüglichen Darlegungen gelangen Vff. zu dem Schluß, daß die zur Erlaubnis der Einleitung der Endlaugen gestellte Bedingung, die Grenze von 30° Härte im Flußwasser nicht zu überschreiten, selbst wenn sie streng eingehalten wird, zu mannigfachen Interessenkämpfen zwischen den Kaliwerken und den bisherigen Nutznießern des Flußwassers nicht nur wegen des Härtegrades, sondern wegen der Salzföhrung überhaupt, Veranlassung geben wird, daß eine weitere Konzessionierung auf den in Aussicht genommenen Grundlagen nicht zu befürworten ist, u. daß die Konzessionsbedingungen voraussichtlich in einer die Allgemeinheit besser wahren Weise werden umgestaltet werden müssen, wobei vor allem die gesamte Salzföhrung zu normieren gesucht werden muß. Die Opfer, welche den Stadtverwaltungen u. anderen Industrien zur Reinigung und Unschädlichmachung ihrer Abwässer im Interesse der Reinhaltung der Flüsse auferlegt worden sind, lassen es unbillig erscheinen, daß die Flußläufe für eine einzelne Industrie unter Hintansetzung aller anderen zur freien Benutzung stehen. Die Kalifabriken müssen daher für eine anderweitige Beseitigung ihrer Abwässer sorgen. Höchstens kann der Unterlauf wasserreicher Ströme für eine Einleitung der Abwässer in Betracht kommen, wenn keine sanitären oder andere öffentlichen Interessen dadurch verletzt werden. Über den Ort der Einleitung muß im gegebenen Falle nach Gesamtmasse und Beschaffenheit der Endlaugen und nach der Wasserhaltung des Vorfluthers Entscheidung getroffen werden, auch muß, je nach den örtlichen Verhältnissen, darauf Bedacht genommen werden, ob Kanäle, die für Zuleitung der Abwässer nach der geeigneten Vorflutstelle anzulegen sind, offen oder mit Rücksicht auf das Grundwasser geschlossen zu gestalten sind. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 427—44. Mai.)

MACH.

Nietner, Thiesing u. Baier, *Bericht über weitere seitens der staatlichen sachverständigen Kommission an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer auf der Pumpstation Charlottenburg angestellte Versuche.* (Vgl. Vrtlschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 19. Suppl. 136; C. 1900. II. 204.) Die Verss. bezogen sich wiederum in erster Linie auf die Prüfung verschiedener Materialien, welche bezüglich ihrer Brauchbarkeit als Filtermaterial bisher noch nicht ausprobiert waren, ferner auf die Mitwirkung der Luft beim Nitrifikationsvorgang u. auf die Rolle, die das Vorfaulen der Schmutzwasser auf die Einw. des Koks ausübt.

Gaskoks von 3—8 mm Korngröße erwies sich nach den von BAIER angestellten Verss. als weniger geeignet für die Reinigung von Charlottenburger Abwasser, als der früher benutzte Hüttenkoks. Ein Einfluß von künstlicher Luftzufuhr auf die beschleunigte Regenerierung dieses Filtermaterials oder Verbesserung des Reinigungseffektes liefs sich nicht feststellen. Das Stehenlassen von Rohabwässern (Vorfaulen vor der Behandlung mit Koks) übte, wie dies auch schon früher gefunden war, keinen nachweisbaren Einfluß auf das Endergebnis der Reinigung aus.

Die Verss. mit Holzkohle von 5—10 cm und 3—8 mm Körnung, die THIESING ausführte, ergaben, daß weder das grobkörnige Material, noch das feinkörnige, selbst bei künstlicher Luftzufuhr, für die Abwasserreinigung im beschriebenen Sinne sich

eignet. Das gleiche nicht befriedigende Ergebnis wurde erzielt, als das Kanalwasser in vorgefaltetem Zustande zur Verwendung gelangte.

Ein dritter Vers. wurde von NIETNER mit sogen. Steinkohlenschlacke ausgeführt. Dieses Material steht entschieden als Füllung für die Oxydationskörper hinter dem Koks zurück. Die oberen Schichten desselben ergaben stets ein besseres Filtrat als die unteren. Die in den Ruhepausen in den einzelnen Schichten des Oxydationskörpers gebildeten Nitrifikationsprodd. unterlagen selbst bei intensivster Luftzufuhr hinsichtlich ihrer Menge großen Schwankungen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 21. Suppl. 234—51. Berlin.) PROSKAUER.

Th. Dietrich, C. Schulze u. F. Gössel, *Chemische und bakteriologische Untersuchung über die Wirkung eines Versuchskoksfilters auf das Spülwasser der städtischen Kläranlage zu Marburg a. d. L.* Die hier durch Koksbetten zur Reinigung gelangenden Abwässer waren mittels der RIENSCH'schen Rechen- und Stauungsvorrichtungen von ihren Schwimm- und Sinkstoffen möglichst befreit worden. Als Eigentümlichkeiten der Oxydationsbetten wird hervorgehoben, daß diese nicht wie die in Carolinenhöhe, Hamburg, Groß-Lichterfelde und an anderen Orten geprüften frei und offen liegen, sondern in gemauerten und bedeckten Räumen untergebracht sind. Es herrschten also während der Versuchsdauer die gleiche Beleuchtung, sowie Lufttemperaturen von geringen Schwankungen.

Nach Vff. wirkte die Stauvorrichtung in der Marburger Kläranlage in zufriedenstellender Weise. Die Koksfilter (Koks von im Mittel 0,03 m Durchmesser) übten in chemischer Beziehung eine „beträchtliche“ Wirkung aus; sie entfernten an gel. organ. Substanz (Glühverlust) 16—47% u. verminderten die Oxydierbarkeit (KMnO₄-Verbrauch) um 15—64%. Wie auch von anderer Seite wurde von den Vff. ebenfalls konstatiert, daß eine Gleichmäßigkeit und Gesetzmäßigkeit in der Verminderung dieser Substanzen zu vermissen war, was mit der Veränderlichkeit in der Zus. des Abwassers zusammenhängt. Die Zahl der Bakterien erfuhr bereits eine Abnahme durch den Prozeß der Sedimentierung in den Klärbecken; die Koksfilter aber wirkten nach dieser Richtung hin nur noch wenig vermindern ein. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 21. Suppl. 252—61. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) PROSK.

Jacobitz, *Über desinfizierende Wandanstriche.* Mit verschiedenen Wandanstrichfarben ausgeführte Verss. zeigten, daß zwischen den einzelnen Farbenstrichen hinsichtlich ihrer desinfizierenden Wirkung erhebliche Unterschiede bestanden. Am kräftigsten zeigte sich dieselbe bei zwei Porzellanemalifarben u. Ölfarben, es folgten eine Zoncafarbe und zwei andere Porzellanemalifarbe und schließlic Amphibolin-, Hyperolin- u. Leimfarbe. Will man das Verhältnis der Lebensfähigkeit pathogener Keime auf den verschiedenen Anstrichfarben in Zahlen ausdrücken, so würde es etwa so geschehen: 1 : 2 : 8 : 70(∞), d. h. setzt man die Dauer der Lebensfähigkeit der Bakterien auf den wirksamsten Porzellanemalifarben, sowie auf den beiden Ölfarben = 1, so beträgt sie auf Zonca- u. der weniger wirksamen Porzellanemalifarbe gut doppelt, auf einer dritten Farbe letzterer Art etwa 8 mal und auf den übrigen Anstrichen mindestens 70 mal so lange als auf den zuerst genannten, falls man bei letzteren drei überhaupt von einer Wirkung reden kann. Der für die Anstriche gewählte Untergrund war ohne bemerkenswerten Einfluß auf die Wirkung derselben den Bakterien gegenüber.

Die physikalischen Verhältnisse der Anstriche spielen wohl eine gewisse Rolle bei der Abtötung pathogener Bakterien mit; hauptsächlich sind es aber chemische Eigenschaften der Farbenstriche, welche die Wirkung ausüben. Ozon und H₂O₂ können nach den angestellten Verss. hierfür nicht in Betracht kommen, vielmehr ist die Ursache der desinfizierenden Wirkung in dem bei den wirksamen Proben ange-

wandten Bindemittel, dem Leinöl, zu suchen. Es müssen demnach gasförmige Körper sein, die desinfizierend wirken. In der That liefert das gekochte Leinöl erheblich stärker wirkende, derartige flüchtige Substanzen, als das Ozon bildende Terpentinöl, welches ebenfalls als Bindemittel dient; denn ein direkter Vers. bewies, daß die von dem Leinöl entwickelten gasförmigen chem. Verb. eine deutlich stärkere, als Bakterienwachstum hemmende u. vernichtende Kraft, als das Ozon, besitzen. Hierzu gehören außer CO_2 , flüchtige Fettsäuren namentlich Aldehyde (Formaldehyd, Akrolein und Acetaldehyd).

Ein endgültiges Urteil, wie lange die desinfizierende Kraft der leinölbaltigen Farbanstriche vorhält, kann Vf. vorläufig noch nicht geben, doch geht aus den bisherigen Verss. hervor, daß dieselbe, wenn auch schwächer, noch nach $5\frac{1}{2}$ und 10 Wochen nachzuweisen war. Die desinfizierenden Anstrichfarben bedeuten also immerhin einen wesentlichen Fortschritt in der Krankenhaus- und Wohnungshygiene und können als ein neues Hilfsmittel in der Bekämpfung der Infektionskrankheiten angesehen werden. (Z. Hyg. 37. 70—114. 23/5. Halle a. S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Adolf Beythien, Sitogen. Das nach Angabe der Verfertiger ausschließlich aus chlorophyllfreien Pflanzen gewonnene Prod. verbindet mit einer dem Fleischextrakt in Farbe und Konsistenz ähnlichen äußeren Beschaffenheit angenehmen Bratengeruch und Geschmack und wird für die verschiedensten Küchenzwecke als Ersatz von LIEBIG's Fleischextrakt angepriesen. Die mikroskopische Prüfung ergab die völlige Abwesenheit irgend welcher geformten Elemente, insbesondere von Muskelfasern, so daß es sich also nur um einen eingedickten Auszug handeln konnte. Fleischbasen konnten nicht abgeschieden werden, so daß Sitogen in der That ein reines Pflanzenpräparat ist, höchstwahrscheinlich ist es ein mit Kochsalz versetztes Erzeugnis aus Hefe.

Sitogen enthält 29,02% W., 0,38% in W. Unl. 21,25% Mineralstoffe, 5,56% P_2O_5 , 5,19% Chlor, 7,01% Gesamtstickstoff, davon 0,43% mit MgO abtrennbar 0,52% NH_3 , 1,38% Stickstoff in der Zinksulfatfällung = 8,63% Albumosen, 5,15% Stickstoff in der Phosphormolybdänsäurefällung = 32,19% Peptone und Pflanzenbasen. Ferner enthält es 3,38% Gesamtsäure als Milchsäure, 0,16% flüchtige S. als Essigsäure, 0,74% Ätherextrakt. Wird das gesamte Chlor als NaCl berechnet, so enthält die Reinasche 40,33% NaCl, die kochsalzfreie Asche 43,86% P_2O_5 , 25,34% Na_2O , 19,79% K_2O , 1,41% CaO, 4,50% MgO, 1,31% Fe_2O_3 + Al_2O_3 , 3,59% SO_3 , 0,20% SiO_2 .

Bei aller Anerkennung der guten äußeren Beschaffenheit, des angenehmen Geschmacks und des verhältnismäßig billigen Preises des Sitogens erscheint es nicht zugänglich, wie in der beigelegten Empfehlungsanalyse geschehen ist, aus der zufälligen Übereinstimmung von organischer Substanz, Mineralstoffen und Gesamtstickstoff den Schluss zu ziehen, daß Sitogen und LIEBIG's Fleischextrakt eine gleiche Wirkung äußern werden, da letzterer aus Fleischbasen, Sitogen aber hauptsächlich aus Albumosen, Peptonen und Pflanzenbasen zusammengesetzt ist. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 446—48. 15/5. [Dez. 1900.] Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) WOX.

G. W. Chlopin, Die patentierten Hafergrützen, ihre chemische Zus. und ihr Nährwert. Vf. hat 13 Sorten patentierter Hafergrützen ausländischen u. russischen Ursprungs, sowie zwei gewöhnliche russische Hafergrützen untersucht. Die Analysen wurden nach den „Vereinbarungen“ ausgeführt und sind in einer Tabelle niedergelegt. Die Asche von 3 Hafergrützen hatte die in den Tabellen auf folgender Seite angegebene Zus.

Aus sechs Stoffwechselverss. an Menschen schließt Vf., daß Haferbrei im allgemeinen einen bedeutend größeren Nährwert hat als Brei aus anderen Grützen,

dafs aber Milch-Haferbrei beträchtlich schlechter ausgenutzt werden als amerikanisches Weisbrot und Grahambrot mit Milch. In dieser Beziehung haben Milchhaferspeisen keinen Vorzug vor der aus Brot und Milch bestehenden Kost. Wenn man aber nicht nur die Ausnutzung, sondern auch den Kalorienwert der Hafergrützen in Betracht zieht, haben sie einen beträchtlichen Vorzug an Spannkraft vor dem Brot mit Milch und vor den aus anderen Cerealiengrützen hergestellten Milchspeisen. Es können bei sonstigen gleichen Bedingungen 100 g Hafergrütze „Champion“ im Organismus

| | Fe ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------------------|
| Russische gewöhnliche | 1,23 | Spuren | 3,97 | 10,33 | 32,71 |
| Herkulo | 3,11 | „ | 3,42 | 11,54 | 22,88 |
| MOTHER's Cat-Meal | 2,98 | 0,01 | 3,67 | 10,98 | 24,97 |

| | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ | SiO ₂ | Cl |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Russische gewöhnliche | 1,95 | 46,54 | 0,88 | 2,23 | 0,10 |
| Herkulo | 3,58 | 50,95 | 1,42 | 2,82 | 0,25 |
| MOTHER's Oat-Meal | 2,50 | 50,99 | 1,28 | 2,38 | 0,20 |

88 kg-Kalorien Wärme mehr entwickeln, als 100 g Weisbrot, und aus diesem Überfluß der Energie wird der Nachteil ergänzt, welchen die schlechtere Ausnutzung der Haferbreie dem Organismus bringen kann. Dasselbe gilt auch für die Gersten- und Weizengrützen, obgleich in geringerem Grade, als für das Brot. (Z. Unters. Nahrungsm. 4. 481—89. 1/6. Hyg. Inst. der Kgl. Univ. Jurjew.) Woy.

Kintaro Oshima und B. Tollens, *Über das Nori aus Japan*. Das Nori ist ein aus Meeresalgen (*Porphyra laciniata*) hergestelltes, zum menschlichen Genuß bestimmtes Präparat, das grünliche, dünne, papierähnliche, fast geschmacklose und in W. unl. Platten bildet. — Die Prüfung auf *Pentosan* und *Methylpentosane* durch Destillation mit Salzsäure fiel positiv aus; aus den Destillaten fällte Phloroglucin 2,15% des Nori an Phloroglucid. Die Oxydation mit Salpetersäure gab 6,73% *Schleimsäure*, sowie *Zuckersäure*; ein mit verd. Salzsäure bei 70° hergestelltes Extrakt gab mit Resorcin eine schön rote Färbung, sowie die für *Fruktose* und andere Ketosen charakteristische Spektralrk. (vgl. S. 55). — Die Hydrolyse des Nori wurde durch 8-stündiges Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure im Wasserbade ausgeführt; die mit Ca-Carbonat entsäuerten und mit A. von Gummi befreiten Filtrate lieferten ein Gemisch von Phenylhydrazonen, aus welchen die Derivate der *i-Galaktose* und *d-Mannose* rein erhalten wurden. Auch etwas *Fruktose* scheint vorhanden zu sein, neben Pentosen, sowie Glykosen verschiedener Art. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1422—24. 8/6. [24/4.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Hoehnel, *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Vaseline*. (Vgl. Pharm. Ztg. 46. 28; C. 1901. I. 413.) Nach einer kurzen Litteraturübersicht betont Vf., dafs bei der Beurteilung einer Vaseline das Hauptgewicht auf ihre äufseren Eigenschaften gelegt werden mufs, dafs eine gute Vaseline viskos, am Spatel Fäden ziehend u. von guter, starrer Konsistenz sein soll. Demgemäfs ist im allgemeinen eine natürliche Vaseline auch der besten agitierten Paraffinsalbe vorzuziehen. Eine gute Vaseline mufs ferner geruchlos, auch im geschm. Zustande, sein; die Farbe soll frisch, nicht mattgelb im starren Zustande sein, und beim Schmelzen

| Art der Vaseline | E. Grade | Farbe | Entfärbung der KMnO ₄ -Lsg. 1:1000 | Viskosität nach ENGLER. W. von 20° = 1 | | Verhältniszahl der Viskosität bei 75 und 60° | Flüchtige KW-stoffe in Pro- zenten | | Jodzahl | Brechungsindex bei 55° |
|---------------------------------|----------|--------------------------------|---|--|------------|--|---|-------------|------------------|---------------------------|
| | | | | bei 60° | bei 75° | | bei 180° | bei 200° | | |
| 1. Chesebrough, weifs | 41,5 | weifs | 20 Min. | 4,056 | 2,660 | 1:1,52 | 1,42 | 4,56 | { 9,30 9,35 } | 1,4593 |
| 2. Chesebrough, gelb I. | | | | | | | | | | |
| 3. Chesebrough, gelb II. | 41 | { dunkel- gelb } | 10 „ | — | 3,003 | — | 4,49 | 10,61 | — | — |
| 4. P. V. weifs . . | | | | | | | | | | |
| 5. P. V. gelb . . . | 36,5 | hellgelb | 15 „ | 5,792 | 3,623 | 1:1,61 | 0,51 | 2,78 | { 8,30 8,37 } | 1,4687 |
| 6. S. P. | | | | | | | | | | |
| 7. Pennsylvania . | 44,5 | gelb | 10 „ | 5,88 | 3,62 | 1:1,62 | 0,98 | 2,83 | 9,25 | 1,4685 |
| 8. T. | | | | | | | | | | |
| 9. T. | 37,5 | gelb | 12 „ | 6,038 | 3,717 | 1:1,62 | 0,55 | 2,04 | { 7,80 7,85 } | 1,4701 |
| 10. REICHELT . . . | | | | | | | | | | |
| 11. M. I. | 47,2 | gelb | 7 „ | 3,151 | 2,302 | 1:1,39 | 2,61 | 10,65 | { 7,44 7,56 } | 1,4631 |
| 12. M. II. | | | | | | | | | | |
| 13. S. B. ¹⁾ | 42,0 | { rötlich- gelb- trübe } | 5 „ | 2,47 | 1,98 | 1:1,25 | 2,68 | 8,64 | 9,60 | 1,4659 |
| 14. H. ¹⁾ | | | | | | | | | | |
| 15. Gloria, weifs . | 47,5 | weifs | 35 Min. | 3,018 | 2,167 | 1:1,43 | 3,51 | 6,90 | { 2,67 2,72 } | 1,4623 |
| 16. Gloria, blond . | | | | | | | | | | |
| 17. H. | 45 | { matt- gelb- trübe } | 6 „ | 3,207 | 2,264 | 1:1,41 | 2,56 | 8,56 | 5,26 | 1,478 |
| 18. O. | | | | | | | | | | |
| 19. Rh. ¹⁾ | 57 | { gelb- trübe } | 10 „ | 2,132 | 1,698 | 1:1,23 | 2,47 | 7,50 | 7,41 | — |
| 20. Russisch . . . | | | | | | | | | | |
| 21. H. weifs . . . | 41 | weifs | 20 „ | 1,943 | 1,604 | 1:1,19 | 6,57 | 18,38 | 0,27 | 1,4623 |
| 22. H. M. weifs . | | | | | | | | | | |
| 23. O. weifs . . . | 39 | weifs | 30 „ | 1,75 | 1,41 | 1:1,24 | 3,55 | 10,47 | 0,35 | 1,4529 |

¹⁾ Ist nach der Untersuchung eine Ceresinsalbe.

die Vaseline eine völlig klare Lsg. ergeben. — Bei der Unters. der Vaselinen empfiehlt sich, statt des F. den E. zu bestimmen; bei Paraffinsalben ermittelt man zweckmäßiger den F. Zur Prüfung mit KMnO_4 werden gleiche Teile Vaseline u. KMnO_4 -Lsg. (1 : 1000) im Glasstöpselglase im Wasserbade geschüttelt, wobei gelbe Vaseline erst nach 6 Minuten, weiße erst nach 15 Minuten die KMnO_4 -Lsg. entfärben soll. Die Tabelle auf S. 52 enthält die Ergebnisse der Unters., die sich auch auf die Bestimmung der Viskosität, der Jodzahl, der flüchtigen KW-stoffe und des Brechungsindex im ZEISS'schen Butterrefraktometer bei 55° u. Natriumlicht erstreckte.

Die Proben 1—14 sind amerikanische, 15—19 deutsche Vaselinen, 21—23 erwiesen sich als deutsche Paraffinsalben. Die vielfach angegebene Schwefelsäureprobe verwirft Vf.; dagegen hält er eine Prüfung auf Ggw. von Schwefelverbb. für nötig. Zu diesem Zweck werden gleiche Volume Vaseline u. ammoniakalische Silberlsg. in einer Glasstöpselflasche im Wasserbade geschüttelt, u. darf keine Braunfärbung der Silberlsg. eintreten. Die geprüften Paraffinsalben enthielten alle kleine Mengen von Schwefel; eine gute Vaseline hält diese Schwefelprobe mindestens eine Stunde. Zum Nachweis kleiner Mengen von Fett in der Vaseline kann einzig und allein die Bestimmung der Verseifungszahl dienen, die sich rasch ausführen läßt. Vaseline hat absolut keine Verseifungszahl. Das einzige Mittel, um Vaselinen u. Ceresinsalben, namentlich gelbe, zu unterscheiden, ist die Bestimmung des Viskositätsgrades. Eine Vaseline, deren Viskosität bei 60° unter 3, bei 75° unter 2 liegt, ist als Ceresinsalbe anzusprechen. Dividiert man den Viskositätsgrad bei 75° in den von 60° , so erhält man konstante, für die einzelnen Vaselinearten charakteristische Verhältniszahlen, die für deutsche Vaselinen 1,4, für russische 1,5, für amerikanische 1,55—1,66 und für Paraffinsalben 1,1—1,2 betragen. Gemische von hochviskoser Vaseline u. Paraffinsalbe ließen sich allerdings auch durch die Viskositätsbestimmung kaum als Gemische erkennen. Schließlich weist Vf. noch auf die großen Unterschiede in den Jodzahlen der untersuchten Vaselinearten hin, auf Grund deren man wohl auf den amerikanischen oder deutschen Ursprung einer Probe schließen kann. Auch durch ihr Lösungsverhältnis in k. 90%ig. A. unterscheiden sich deutsche u. amerikanische Vaselinen, und bestätigt Vf. die diesbezüglichen Angaben von FRESENIUS (Pharm. Centr.-H. 1880. 13). Die hohe Jodzahl der amerikanischen Vaseline spricht für die Ggw. größerer Mengen ungesättigter KW-stoffe in den amerikanischen Petroleumderivaten, die anscheinend zu den leicht flüchtigeren gehören. Über die Ergebnisse der Dest. im Vakuum von amerikanischer Vaseline aus einem Bade von Aluminiumpulver — ein derartiges Bad hat sich für höhere Temperaturen sehr bewährt — hofft Vf. noch nähere Mitteilungen machen zu können. (Pharm. Ztg. 46. 391—93. 15/5. [April.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.)

ROTH.

M. Hoehnel, *Prüfung und Eigenschaften der natürlichen Vaseline.* (Pharm. Post 34. 281—83. — C. 1901. I. 413 u. vorst. Ref.)

ROTH.

O. Schmatolla, *Der Titer und das spezifische Gewicht der reinen Salzsäure.* Nach Vorschrift des Arzneibuches sollen 5 ccm reine Salzsäure durch 38,5 ccm n. Kalilauge gesättigt werden. Dies ist jedoch eine rein theoretische Zahl, mit der man in der Praxis nicht rechnen kann. Eine solche S. ist überhaupt nicht zu erhalten, es sei denn vielleicht in Platingefäßen, denn schon nach kurzer Zeit hat sie bei gleicher D. ein geringeres Titer. Verunreinigungen der Säure wirken ganz erheblich auf das Titer ein. So z. B. erforderten 5 ccm einer frisch destillierten, reinen Salzsäure, welche die D. 1,1240 besaß, 38,5 ccm n. Kali, dagegen wurden für 5 ccm einer auf D. 1,1240 eingestellten, rohen Salzsäure nur 37,2 ccm n. Kali gebraucht. Diese Erscheinung ist weniger dem Eisen-, als den Alkalimetallen des Glases zuzuschreiben, mit dem die SS. bei ihrer Aufbewahrung in Berührung sind. Reine, käufliche Salzsäuren von verschiedenen DD. (1,1240—1,1265) zeigten dagegen den Anforderungen

des Arzneibuches entsprechende Titer. Es erscheint angebracht, wenn das Arzneibuch die engbegrenzte D. fallen ließe, dagegen gleichfalls bei einem genau begrenzten Titer von 38,5 ccm n. Kali für 5 ccm S. DD. von 1,124—1,126 verlangen würde. (Apoth.-Ztg. 16. 349. 16/5.)

PROSKAUER.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Chrysolein* ist ein Fluornatriumpreparat französischer Herkunft. *Lecithin* wird neuerdings von GILBERT & FOURNIER als ein den Appetit anregendes und das Körpergewicht und die Körperkräfte erhöhendes Mittel bei Tuberkulösen und Nervenkranken mit Erfolg angewendet. — *Liquor Thiophosphini* nennt Dr. K. ASCHOFF ein angenehm schmeckendes Ersatzmittel des Sirupus Guajacoli. Der Liquor enthält guajakolsulfosaures Kalium neben Kalkverb. etc. — *Plantose* ist das von FROMM aus den Prefsuchen von Rapsamen isolierte, geschmacklose, in W. unl., Pflanzeneiweiß. Es besitzt eine gelbe Farbe und enthält 12—13% N. — *Purgatol* ist der von KNOLL & Co. in Ludwigs-hafen dargestellte *Diacetyler des Anthrapurpurins*, welcher nach EWALD die Eigenschaften eines milden, guten Abführmittels besitzt. Gelbes, krystallinisches, sehr leichtes, geschmackloses Pulver, unl. in W. und verd. SS., l. in verd. Alkalien mit dunkel violetter Farbe. Die Spaltung des Esters im Darm erfolgt nur sehr langsam; ein Teil des Oxyanthrachinons geht in den Harn über und erteilt demselben eine blutrote Farbe. (Pharm. Ztg. 46. 394. 15/5.)

DÜSTERBEHN.

Edmund Springer, Antipyrin, seine Salze und Derivate. Vf. giebt eine zusammenfassende Übersicht über die Darst., Konstitution und Eigenschaften des Antipyrins und seiner Derivate. Von letzteren werden genannt das Anilipyrin (C. 98. I. 856), Chinopyrin (C. 98. I. 857), Migränin (C. 95. I. 970), Antipyrinum tannicum (C. 98. II. 826), Salipyrin (C. 90. II. 673), Pyrosal (C. 98. II. 825), Tussol (C. 95. II. 798), *Naphtopyrin*, eine Molekularverb. des β -Naphtols mit Antipyrin, Hypnal (C. 92. II. 585; 93. I. 400), Tolypyryrin (C. 93. II. 233), Tolysal (C. 93. II. 233), Jodopyrin (C. 92. II. 585) und Pyramidon (C. 96. II. 1029; 97. II. 528). (Pharm. Ztg. 46. 430 bis 431. 29/5.)

DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Camphersäurephenetidid* (vgl. C. GOLDSCHMIDT: Chem.-Ztg. 25. 445; C. 1901. I. 1375). — *Petrox* nennt J. WILBERT ein als Ersatz für Vasogen empfohlenes Gemisch aus 100 Tln. Paraffinöl, 50 Teilen Ölsäure und 25 Teilen alkoh. Ammoniakfl. Vgl. hierzu C. 1901. I. 415: *Vasolimentum liquidum*. — *Stili spirituoosi* nennt UNNA den durch Auflösen von 6 Tln. Natriumstearat in einer Mischung aus 2 Tln. Glycerin und 100 Tln. A. dargestellten, in Stäbchenform, bezw. in Zinntuben gebrachten sog. *festen Spiritus*, den er als zuverlässiges Desinfizienz empfiehlt. (Pharm. Ztg. 46. 432. 29/5.)

DÜSTERBEHN.

C. A. Ewald, Purgatol, ein neues Abführmittel. Nach TSCHIRCH sind die aus pflanzlichen Abführmitteln isolierten wirksamen Substanzen Derivate des Anthracens, und zwar meist Oxymethylanthrachinone. KNOLL & Co. haben auf Veranlassung von GOTTLIEB einen Diacetyler des Anthrapurpurins dargestellt, den sie Purgatol nennen. Es ist ein gelbes, krystallin. Pulver, unl. in W. und verd. SS., l. in verd. Alkalien mit dunkelvioletter Farbe. Das Mittel soll keine Nebenerscheinungen hervorrufen, und sich durch Fehlen des Geschmacks vor anderen Abführmitteln auszeichnen. Ein Teil des im Darne abgespaltenen Oxyanthrachinons geht in den Harn über und färbt diesen blutrot. (Therap. d. Gegenw. 1901. 200; Chem.-Ztg. 25. Rep. 151; Apoth.-Ztg. 16. 349—50. 16/5.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Stolle, *Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen*. Vf. dehnte seine früheren Unters. über die Refraktion multirotierender Zuckerarten (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 335; C. 1901. I. 1214) auch auf Disaccharide aus. Bei Milchzucker erfolgt die Veränderung des Brechungsindex nicht in demselben Sinne wie bei den Hexosen, und es tritt trotz Zunahme der D. eine Verminderung des Brechungsindex ein, auch das spezifische Brechungsvermögen bleibt für Laktose nicht gleich, sondern zeigt eine der Verminderung des Brechungsindex entsprechende Abnahme. Vf. bestimmte ferner die Refraktion nicht multirotierender Zuckerarten, und zwar von Rohrzucker und Raffinose, und berechnete zur Gehaltsbestimmung was. Kohlehydratlsgg. mit Hilfe der Ermittlung des Brechungsindex bei Natriumlicht Tabellen für alle untersuchten Zuckerarten. Diese Art der Bestimmung kommt hauptsächlich dann in Betracht, wenn zur Unters. nur sehr geringe Quantitäten vorliegen, liefert allerdings auch nur dann genaue Resultate, wenn es sich um Lsgg. reiner Zucker handelt, da alle in Lsg. befindlichen Fremdstoffe von Einfluss sind. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 469—87. Mai.) MACH.

Kintaro Oshima und B. Tollens, *Über Spektralreaktionen des Methylfurfurols*. Die Fl., welche man durch Destillieren von Methylpentosanen und Methylpentosen mit Salzsäure der D. 1,06 gewinnt, enthalten *Methylfurfuro*l; versetzt man diese Fl. mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure, erwärmt gelinde und untersucht dann spektroskopisch, so bemerkt man nach WIDTSOE und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 143; C. 1900. I. 405) eine dunkle Bande zwischen Grün u. Blau, neben welcher das Violett zwar verdunkelt ist, aber noch deutlich sichtbar bleibt. — Die Rk. wird empfindlicher und besser sichtbar, wenn man der zu prüfenden Fl. eine Lsg. von *Phloroglucin* in Salzsäure der D. 1,06 hinzufügt; etwa vorhandenes Furfurol fällt innerhalb 5 Min. als dunkle M. aus, und die bei Ggw. von Methylfurfurol gelbrötliche Fl. zeigt dann die obige Spektralrk., wobei die dunkle Bande am Anfange des Blau besonders deutlich hervortritt. — In der roten Fl., welche man durch Erwärmen von *Fruktose* oder fruktoseliefernden Substanzen (*Rohrzucker*, *Raffinose*, *Inulin* etc.) mit Salzsäure und Resorcin erhält, erkennt man mittels des Spektroskops eine freilich ziemlich undeutliche Bande zwischen Grün und Blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1425—26. 8/6. [24/4.]. Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

B. Tollens, *Über Blutspektralreaktion bei Gegenwart von Formaldehyd*. Bei der bisher gebräuchlichen spektroskopischen Prüfung einer Fl. auf Blut empfindet man es als Unannehmlichkeit, daß der Streifen des reduzierten Hämoglobins zwar breiter, jedoch schwächer u. unbestimmter ist, als die beiden Absorptionsstreifen des Hämoglobins. Dieser Übelstand läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen 40%iger *Formaldehyd*lsg. zu der zu prüfenden Lsg. beseitigen. Der Aldehyd verändert die beiden Oxyhämoglobinstreifen nicht; erwärmt man aber nach Zusatz einiger Tropfen alten gelben Schwefelammoniums gelinde, so erscheint fast genau in der Mitte zwischen den nunmehr allmählich verschwindenden Oxyhämoglobinstreifen ein dritter schwarzer Streifen, der schließlichs allein übrig bleibt. Schüttelt man nach dem Erkalten die Fl. mit Luft, so verschwindet dieser Streifen, u. die beiden Oxyhämoglobinstreifen erscheinen wieder. — Bei Ggw. von *Kohlenoxyd* wirkt der Formaldehyd nicht ein; die beiden Kohlenoxydhämoglobinstreifen bleiben bestehen, wenn man Schwefelammonium + Formaldehyd zufügt und erwärmt. — Ob der in ersterem Fall zu beobachtende Streifen des bei Ggw. von Formaldehyd reduzierten Hämoglobins mit dem Streifen des reduzierten Hämamins oder Hämatochromogens (vgl. L. LEWIN, Spektroskopische

Blutuntersuchung, Dtsch. med. Wchschr. 23. 216; C. 97. I. 999) identisch ist, erscheint fraglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1426—27. 8/6. [24/4]. Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.)
STELZNER.

H. Langbein, *Zur Heizwertbestimmung*. Auf die Richtigstellung von KROEKER (Z. f. angew. Ch. 14. 444; C. 1901. I. 1339) erwidert Vf., daß er die Korrekturfrage nur deshalb wiederholt besprochen hat, damit sich nicht etwa in Technikerkreisen die Legende bilde, daß KROEKER zuerst richtige Heizwertzahlen mit der Bombe erhalten habe. Er hofft, daß sich die richtige Anwendung der Worte „Verbrennungswärme“ für die direkt mit der Bombe erhaltene Zahl und „Heizwert“ für die direkt für die Praxis verwertbare Zahl immer mehr einbürgern wird.

BUNTE's Ansicht über die Schwefelsäurekorrektur hat Vf. durchaus nicht mit Stillschweigen übergangen (Z. f. angew. Ch. 14. 517. 21/5. Niederlöfnitz-Dresden.)
WOY.

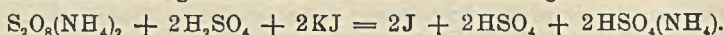
Otto Schmatolla, *Grundlagen und Indikatoren der Sättigungsanalyse*. Vf. erörtert den Verlauf der Titration einer carbonathaltigen Lauge in Ggw. von Phenolphthalein, Methylorange und Rosolsäure, insbesondere den Einfluß des vorhandenen, bezw. entstehenden Carbonats und Bicarbonats auf den Indikator. Zur Einstellung der Normallaugen und SS. ist nach Ansicht des Vf.'s Phenolphthalein der einzig richtige Indikator. Bei seiner Anwendung ist die Lauge zu kochen, jedoch ist mit dem Knochen erst zu beginnen, wenn Farblosigkeit, bezw. die erste, sich etwa 3 Sekunden haltende Rötung eingetreten ist. Die geeignetste Verdünnung für die 3 Indikatoren ist eine Lsg. 1 : 500, von der 1—2 Tropfen zu je 10 ccm Titrierfl. hinzuzusetzen sind. Neben Phenolphthalein ist auch noch bei $\frac{1}{50}$ n-Lsgg. Methylorange der zuverlässigste Indikator; Rosolsäure ist dagegen weniger zu empfehlen. (Pharm. Ztg. 46. 440—41. 1/6.)
DÜSTERBEHN.

W. Herz, *Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen*. In Ergänzung seiner früheren Arbeiten (C. 1901. I. 856) teilt Vf. mit, daß sich mittelst Guanidin auch Kupfer, und mittelst Piperidin Magnesium, Kupfer und Zink bestimmen lassen.

Quaternäre Ammoniumbasen, z. B. $N(CH_3)_3OH$, fällen diese Metalle gleichfalls quantitativ, jedoch in gelatinöser Form. (Z. anorg. Ch. 27. 310—11. 27/5. [23/4.] Univ. Breslau.)
RUFF.

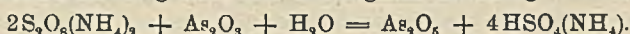
B. Moreau, *Über die Eigenschaften und die Bestimmung der Alkalipersulfate*. Dargestellt sind bereits eine große Reihe von Persulfaten anorganischer und organischer Basen, dagegen noch nicht solche von aromatischen Aminen wie Anilin, Toluidin etc. Das Kaliumsalz löst sich in W. zu 1,8% bei 0°, das Natriumsalz zu 54%, das Ammoniumsalz zu 58% bei 8°. Die Alkalipersulfate wirken oxydierend. Sie machen aus den Haloidsalzen Chlor, Brom und Jod frei und oxydieren Eisenoxydulverb., Manganate etc. Nach Unters. von HUGOENECQ führen sie Harnsäure in Alantursäure und Harnstoff über und wandeln Bilirubin in Biliverdin um, zersetzen Albuminoide und scheiden aus Hämatin Eisenhydroxyd ab. Guajakinktur wird bei Ggw. von Alkali durch Ammoniumpersulfat blau gefärbt. In Lsgg. von Kobalt- u. Nickelsalzen entsteht auf Zusatz von Kalilauge und Persulfat bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Nd., bezw. eine Schwarzfärbung. Kupferhydroxyd und Eisenhydroxyd werden durch Ammoniumpersulfat unter B. von Doppelsalzen rasch gelöst. α -Naphthol liefert damit in alkal. Lsg. eine dunkelviolette, β -Naphthol eine gelbliche Färbung. In Verb. mit einer durch Schwefelsäure stark angesäuerten Kaliumpermanganatlsg. ist Ammoniumpersulfat ein kräftiges Oxydationsmittel. Läßt man ein solches Gemisch auf Blut einwirken, so wird dieses sehr rasch zers. unter Abscheidung einer hellbraunen M. auf einer farblosen Fl. In trockenem Zustande sind die Per-

sulfate sehr beständig, bei Zutritt von Feuchtigkeit werden sie in Sauerstoff und saure Sulfat zers. In therapeutischer Beziehung wirken sie günstig auf den Stoffwechsel ein, regen den Appetit an, vermehren das Körpergewicht und heben die Kräfte des Kranken, ähnlich wie Arsenite und Vanadate, sind aber weniger toxiach, werden auch als Antiseptica empfohlen. Eine Bestimmung beruht auf der Titration des durch das Salz frei gemachten Jods nach der Gleichung:



In einem graduierten Cylinder löst man 5 g KJ in 40 ccm W. und 2 ccm Schwefelsäure, füllt auf 50 ccm auf, setzt 0,25 g Persulfat zu, läßt 1—2 Stunden stehen und titriert mit 1/10 n. Thioisulfat. 1 ccm = 0,0135 KSO₄ = 0,0119 NaSO₄ = 0,0114 NH₄SO₄. Diese Methode empfiehlt sich für stark saure Lsgg.

Eine zweite Methode gründet sich auf folgende Gleichung:



Man löst 2 g KJ und etwa 2 g Natriumdicarbonat in 50 ccm einer 1/10 n. Natriumarsenitlg. nach MOHR, fügt 0,25 g Persulfat zu, schüttelt, erhitzt bis zum schwachen Sieden, läßt 5 Minuten bei Siedetemperatur stehen, füllt auf 50 ccm und titriert mit 1/10 n. Jodlg. Berechnung wie oben. (Bull. des Sc. pharmacolog.; Apoth.-Ztg. 16. 383. 1/6.)

Woy.

Otto Schmatolla, Nachweis von Zinn. Löst man Zinn in starker, mindestens 25%iger Salzsäure, taucht in diese Lsg. ein Porzellan- oder Glasstäbchen oder noch besser einen engen mit W. angefüllten Reagiercylinder und hält diesen mit der damit befeuchteten Stelle in eine farblose Bunsenflamme, so beobachtet man eine sehr intensive blau-weiße Flamme, die sich an der von der Flamme bespülten Glaswandung entlang schlängelt. Sie hält so lange an, bis die freie Salzsäure verdampft war. Antimon stört diese Rk. nicht, Arsen, wenn es in mehr als einer äquivalenten Menge zugegen ist, verhindert die Flammenfärbung und giebt an den Glasflächen einen dunklen Anflug von Arsen-Zinn. Der unl. zinnhaltige Rückstand giebt, mit konz. Salzsäure ausgekocht, die Flamme sehr deutlich. Schon sehr minimale Mengen Zinn geben diese Rk., wenn man mit möglichst wenig Salzsäure aufnimmt und den Reagiercylinder wiederholt, etwa 4—5 mal, in die Lsg. taucht und in die Flamme hält. Am Platindraht erhält man die Flammenfärbung nicht. (Chem.-Ztg. 25. 468. 29/5.)

Woy.

Curt Elias, Formalinschwefelsäure als Reagens auf Alkaloide. Im Anschluß an die Mitteilungen von F. WIRTHLE (Chem.-Ztg. 25. 290; C. 1901. I. 1018) hat Vf. die Formalinschwefelsäure bei einer Reihe von Alkaloiden geprüft. Außer Morphin gab auch Codein und Apomorphin die violette Farbenrk. Narkotin wurde ebenfalls deutlich violett gefärbt; die Farbe ging dann in Olivgrün und schließlich in Gelb über. Nicht absolut reines, mit reiner H₂SO₄ sich vorübergehend schwach violett färbendes Papaverin nahm eine weinrote Farbe an, die nach einiger Zeit, vom Rande her gelb werdend, in ein schmutziges Braunrot und dann in ein tiefes Orange überging. Thebain, Narcein, Chinin, Cinchonin, Arecolin, Physostigmin, Pilocarpin, Coffein, Cocain, Brucin, Strychnin, Hyoscin, Atropin und Veratrin gaben nur die gewöhnlichen Rkk. (Pharm. Ztg. 46. 394 u. 441. 15/5. u. 1/6.)

DÜSTERBEHN.

Burghart, Über Beeinflussung der Ehrlich'schen Diazoreaktion durch Substanzen von starker Affinität zu dem Ehrlich'schen Reagens. Nicht allein Medikamente aus der Naphtalinreihe vermögen mit dem EHRLICH'schen Reagens eine intensive Rotfärbung hervorzurufen, sondern auch andere oft verordnete Präparate. Opiumtinktur, einem Harn zugesetzt, gab die Rk. besonders schön. Gerbsäurepräparate, auch Decoct. fol. uvae ursi, in großen Mengen eingenommen, heben die Rk. auf. Kreosot u. Kreoso-

tal stören die Rk., sobald die Kranken große Dosen davon nehmen, sie kehrt aber wieder, sobald das Medikament ausgesetzt wird. Der Grund des Verschwindens der Rk. liegt darin, daß im Harn aus dem Kreosot herrührende Stoffe auftreten, welche z. T. eine größere Affinität zum Reagens besitzen, als die „EHRlich'schen Körper“. Zu diesen Substanzen gehören die Phenole überhaupt. Vf. betrachtet die Ausscheidung der EHRlich'schen Diazokörper als den Ausdruck einer Intoxikation, aber man darf weder aus der Ggw. derselben immer auf eine schwere Intoxikation, noch aus ihrem Fehlen auf ihre Geringfügigkeit schließen. Um nicht Trugschlüssen ausgesetzt zu sein, muß man aus den Harnproben die Phenole entfernen, was in manchen Fällen (bei freien Phenolen) so geschieht, daß man zuerst nur wenige Tropfen NH_3 oder Kalilauge zum Harn zusetzt, schüttelt und dem Gemisch einige Tropfen des Diazoreagens zufügt. Die Entfernung der Phenole kann auch durch die anderen bekannten Verff. geschehen. (Berl. klin. Wchschr. 38, 276—79. Berlin.) PROSKAUER.

N. Bocarius, *Florence's Krystalle und deren forensische Bedeutung*. Vorläufige Mitteilung. Nach LECCO u. a. werden die FLORENCE'schen Krystalle nicht nur durch die Einw. einer Jodjodkaliumlg. auf Sperma erzeugt, sondern auch durch die Lsgg. von Jod in anderen Jodiden. Einige Jodide gaben nach Vf. mit menschlichem Sperma auch ohne Jodzusatz, bei genügend gesättigter Lsg., Krystalle. Letztere sind aber nicht allein aus menschlichem, sondern auch aus Tiersperma zu erhalten, und selbst andere Objekte pflanzlichen und tierischen Ursprungs, die mit dem Sperma nichts zu thun haben, liefern Krystalle von der von FLORENCE geschilderten Form. Das Menschensperma ist im Gegensatz zu allen diesen Stoffen sehr empfindlich gegen das FLORENCE'sche Reagens (2,54 g Jod, 1,65 g KJ in 30 g destilliertem W.); man erhält aus dem menschlichen Sperma immer Krystalle, sowohl wenn es in flüssigem, als auch wenn es in trockenem Zustande, frisch oder verfault vorliegt. Nur wenn im Sperma eine „smaragdgrüne oder orange Färbung durch Mikroben entsteht“, bleiben sie aus. Die Krystalle erhält man durch verschiedene Jodlsgg. Die FLORENCE'sche Fl. erscheint aber nicht ausschließlich, nicht bloß hinsichtlich ihres Mischungsverhältnisses, sondern auch des Verhältnisses zu den jodlösenden Substanzen, dafür erforderlich; nur ein Jodüberschuß im Reagens ist notwendig für den Erfolg der Rk. Weder lange Aufbewahrung, noch höhere Temperaturen, noch Verunreinigung mit größeren Mengen äußerer Absonderungen des menschlichen Organismus (Blut, fäkalartige Stoffe) beeinflussen die Rk. ungünstig, dagegen ist ein Überschuß von Fl. (W. oder Reagens) oder von Jodkalium darin schädigend. Die Krystallformen werden augenscheinlich durch die Natur des Objektes, sowie durch das Reaktiv u. andere Bedingungen beeinflusst. Die noch unbekannte Substanz, welche die Krystalle giebt, existiert nicht nur im Sperma, sondern auch in vielen organischen Prodd. oder wird aus diesen durch die Veränderungen des Objektes bei der Rk. erhalten. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 21. 255—66. Charkow. Gerichtl. med. Lab. von PATENKO.) PROSKAUER.

Glücksmann, *Eine neue Methode der Saccharinprüfung*. Die hauptsächlichste Verunreinigung des Saccharins bildet die p-Sulfaminbenzoesäure, von welcher bis 40% im Handelssaccharin anzutreffen sind; sie besitzt keine Süßkraft. Das Saccharin und die p-S., die verschiedene Molekulargewichte besitzen (183, bezw. 201), werden durch Alkalien in das Sulfaminalkalibenzoat von gleichem Mol.-Gew. übergeführt. Unter der Voraussetzung, daß die Handelssaccharine wesentlich nur Gemenge dieser beiden Stoffe vorstellen, kann man auf titrimetrischem Wege den Gehalt der p-S. erfahren. 1 g Saccharin erfordert zur Neutralisation 54,6 ccm, 1 g p-S. 49,7 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm (= c)n.-Lauge, die bei Gemengen (für je 1 g Substanz) innerhalb der angeführten Zahlen liegen

mufs, ergibt sich nach der Formel $p = 2,01 c - 100 g$, 0,0018 c der Proz.-Gehalt des Saccharins an p-S.; g bedeutet hierin das absolute Gewicht des titrierten Saccharins. Zweckmäfsig wird man 3—5 g (= g) Saccharin nehmen, in ca. der 30fachen Menge neutralen A. l. und Phenolphthalein als Indikator für das Titrieren anwenden. (Pharm. Post 34. 234. 5/5.)

PROSKAUER.

Hugo Mastbaum, *Zum Nachweise von Salicylsäure in Weinen*. Veranlassung zu den nachfolgenden Erörterungen und Verss. gab die Verurteilung einer gröfseren Anzahl von Rot- und Weifsweinen verschiedener Provenienz seitens des Laboratori Nacional de Analyses in Rio de Janeiro wegen Gehalts an Salicylsäure. Der Nachweis der Salicylsäure geschah daselbst nach dem Verf. von PELLET-GROBERT, wobei bis 1000 ccm Wein verwendet wurden. Bei einer Reihe dieser Weine entsprach die aufgefundene Menge Salicylsäure im Maximum 0,000825 g Salicylsäure im Liter. An einen Zusatz derartig geringer Mengen Salicylsäure war hiernach nicht zu denken. Es entspann sich hieraus eine gröfsere Broschürenpolemik zwischen BORGES DA COSTA in Rio und FERREIRA DA SILVA in Porto. (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 423; C. 1900. II. 645, vgl. auch PELLET Ann. Chim. anal. appl. 5. 418; C. 1900. II. 1293.)

MEDICUS hat 1890 zuerst darauf hingewiesen, dafs man aus ganz zweifellos naturreinen Weinen mittelst der üblichen Ausschüttelungsverff. eine Substanz gewinnen kann, die mit Eisenchlorid die violette Rk. der Salicylsäure giebt. Es gelang ihm, darzuthun, dafs diese Substanz aus den Traubenkämmen stammt. Aus Anlafs des obigen Streites hat Vf. die Substanz zu isolieren gesucht und aus 5 l Wein, deren Rk. auf 0,9 mg Salicylsäure pro Liter schliefsen liefs, tadellos weisse Nadeln, F. 155°, erhalten, welche sublimierten, mit Eisenchlorid intensiv violette Färbung gaben, ebenso die LINTNER'sche Rk. (Z. f. angew. Ch. 1900. 707; C. 1900. 11. 498), wie diejenige von JORISSEN, also zweifellos wirklich Salicylsäure darstellten. Es ist wahrscheinlich, dafs die Salicylsäure sich in den Traubenkämmen und nachher teilweise auch noch im Wein in Form von Salicylsäureäthern vorfindet. Dafür spricht der Umstand, dafs Trester, in welche die Traubenstiele noch frisch hineingekommen waren, die Rkk. zeigten, während aus getrockneten Rappen nichts Salicylsäureähnliches erhalten werden konnte. Ein Wein, dem durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther-Petroläthergemisch die Salicylsäure entzogen worden war, gab die Eisenchloridrk. wieder, nachdem er mit 1% Schwefelsäure längere Zeit erhitzt worden war. Hiernach kann Salicylsäure nicht mehr unter die Substanzen gerechnet werden, die nach BORGMANN-FRESENIUS im Wein an und für sich nicht vorkommen, und für welche also der Nachweis ihrer Gegenwart genügt, um den Wein direkt zu beanstanden. Sie ist vielmehr unter die Klasse b. der auch im normalen Wein vorkommenden Substanzen (Glycerin, Borsäure etc.) zu versetzen. (Chem.-Ztg. 25. 465—67. 29/5. Lissabon.)

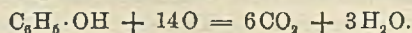
WOY.

M. Tortelli u. R. Ruggeri, *Über das Erhitzen pflanzlicher Öle und über die geeigneten Reaktionen, sie in ihren Mischungen mit anderen Ölen nachzuweisen*. Vff. haben eingehend das Verhalten von Cottonöl nach kürzerem oder längerem Erhitzen auf 200, bezw. 250° studiert, um den Einfluss kennen zu lernen, den das Erhitzen auf die D., die Jodzahlen, MAUMENÉ'sche Probe, Refraktionsindex etc., sowie besonders auf die für das Cottonöl charakteristischen Farbenrkk. (vgl. auch HOLDE und PELGRY, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6. 94; C. 99. I. 1297) ausübt. In gleicher Weise wurde die Einw. der Wärme auf Oliven-, Sesam-, Colza- und Maisöl geprüft. Aus ihren ausgedehnten Versuchsreihen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, folgern Vff.: 10—20 Minuten langes Erhitzen auf 200° oder 250° bewirkt eine geringe Oxydation der betreffenden Öle, beim Cottonöl aber gleichzeitig

eine teilweise Zerstörung, bezw. Umwandlung der für dieses Öl charakteristischen Substanz, auf die sich seine Erkennung in Ölgemischen gründet. Im Gegensatz dazu erleidet die für das Sesamöl charakteristische Farbesubstanz keine Veränderung. Mittels der Rkk. von BECCHI, MILLIAU und HALPHEN läßt sich demzufolge ein Zusatz von 10, ja selbst 20% erhitzten Cottonöls zu anderen Ölen nicht erkennen. Auch die physikalischen Konstanten versagen im allgemeinen. Als einziges Mittel, um noch 10% von vorher 20 Minuten auf 250° erhitztem Cottonöl in Ölgemischen zu erkennen, empfehlen Vf. die von ihnen früher (L'Orosi 21. 37; Z. f. angew. Ch. 1898. 464; Gaz. chim. ital. 28. I. 310; II. 1; Chem.-Ztg. 22. 600; C. 98. I. 860; II. 642) beschriebene Methode. (Mon. scient. [4] 15. I. 365—75. Juni. Genua. Lab. chim. compartimentale delle Gabelle.)

ROTH.

Neue Methoden zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure. Maseau hat Bull. de Soc. de Pharmacie de Bordeaux 41. 117 eine charakteristische Rk. auf Carbolsäure mitgeteilt. Löst man einige Krystalle reiner Carbolsäure in 1 ccm A., giebt einige Tropfen NH_3 und schließlich Jod in alkoh. Lsg. zu, so verschwindet das Jod anfangs sehr rasch, später schwieriger, und schließlich zeigt die Lsg. eine wassergrüne Färbung, die auch beim Erwärmen oder bei Zugabe von Salzsäure bestehen bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure zerstören die Färbung. Die Rk. ist absolut charakteristisch für Carbolsäure, wenn sie genau in der angegebenen Weise ausgeführt wird. In alkoh. Lsg. bleiben ungefärbt: Phenol (Buchenholzkreosot), Thymol, Resorcin, Naphtol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol. Giebt man zu diesen Lsgg. einige Tropfen NH_3 , so bleiben farblos: Phenol, Buchenteer, Thymol, Resorcin und Naphtol. Es färben sich: Pyrocatechin rötlich-braun, Hydrochinon safrangelb, Pyrogallol schwärzlichbraun, Orcin johannisbeerrot bis violett. Bei Zugabe von Jod in alkoh. Lsg. bis zur Sättigung färben sich Phenol charakteristisch wassergrün, Buchenkreosot grünlichbraun, Thymol fleischfarben, auf Zusatz von überschüssigem Jod ziegelrot, Resorcin mit der Farbe eines alten Kognaks, Naphtol citronengelb, Pyrocatechin cachufarben, Pyrogallol völlig schwarz, Hydrochinon durch safrangelb in schwarzrot, Orcin bleibt violett. Tocher hat (Pharm. Journ. 1901. 360) für die quantitative Bestimmung der Carbolsäure bei Abwesenheit oxydabler Substanzen die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgeschlagen. 10 ccm der Phenollsg. 1:1000 werden mit 3—4 g Natriumdicarbonat, etwas W. und 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Chamäleonlsg. versetzt, 5 Min. lang zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen mit einem geringen Überschuss verd. Schwefelsäure vermischt und auf 60° erwärmt. Der Permanganatüberschuss wird mit Oxalsäure zurücktitriert. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:



0,01 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 29,78$ ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 . (Z. Österr. Apoth.-V. 39. 547 bis 548. 1/6.)

Woy.

H. Défournel, Bestimmung des Saccharins in Nahrungsmitteln. Das bisher empfohlene Verf. beruht auf Isolierung des Saccharins durch Ä., Schmelzen desselben mit NaOH und Nachweis der gebildeten Salicylsäure durch Fe_2Cl_6 . Diese Methode läßt sich aber nicht quantitativ anwenden. Das Verf. von GIRARD, Überführung des Saccharins durch Resorcin und konz. H_2SO_4 in Fluorescein liefert wenig brauchbare Resultate. Dagegen empfiehlt Vf. zur quantitativen Bestimmung folgendes Verf.: 250 ccm der zu untersuchenden Fl. werden mit Schwefelsäure angesäuert und mit 50 ccm einer aus gleichen Teilen Ä. und leichtsd. Ligroin bestehenden Mischung, die gewisse organische SS. nicht l., ausgeschüttelt. Das Extrakt wird nach dem Waschen mit W. verdampft, der Rückstand mit NH_3 übersättigt, auf dem Wasserbade vom Überschusse des letzteren befreit und das gebildete Ammoniumsalz des

Saccharins in einem Ureometer mit alkalischer Natriumhypobromitlg. zers. Das Volum des freigemachten Stickstoffs, in $\frac{1}{10}$ ccm gemessen, durch 8,9 dividiert giebt das in dem Versuchsobjekt erhaltene Saccharin in cg an. Bei geringen Mengen Saccharin engt man die zu untersuchende Fl. ein; dies ist dann nötig, wenn die erste Bestimmung unter 0,03 g Saccharin angezeigt hat. (J. Pharm. Chim. [6] 13. 512—15. 1/6. Lyon. Lab. für org. Chem. der Med. Fak.) PROSKAUER.

M. Siegfeld, *Zur Beurteilung der Butter auf Grund der Reichert-Meißl'schen Zahl*. Nach kurzer Wiedergabe der Entwicklungsgeschichte der REICHERT-MEISSEL'schen Methode stellt Vf. die hauptsächlichsten Arbeiten zusammen, welche V. ungewöhnlich niedriger REICHERT-MEISSEL'scher Zahlen behandelt haben. Im milchwirtschaftlichen Institut Hameln werden seit 2 Jahren systematische Erhebungen über die jährlichen Schwankungen der in der Butter nordhannoverscher Molkereien enthaltenen flüchtigen Fettsäuren angestellt. Die Ergebnisse der beiden Jahre stimmen sehr gut überein, und zwar zeigt sich in allen vier Molkereien gleichmäÙig, daß die höchsten Zahlen bis 31,3 in die Monate April bis Juni fallen, daß dann ein allmähliches Sinken eintritt und in den Monaten Oktober und November die niedrigste Zahl 22,40 erreicht wird. Über die Ursachen der Schwankungen der REICHERT-MEISSEL'schen Zahl gehen die Meinungen auseinander. Übereinstimmend hat man gefunden, daß mit fortschreitender Laktation die REICHERT-MEISSEL'sche Zahl abnimmt. Einen Einfluß der Haltung, Fütterung und Rasse der Tiere nehmen VIETH und SCHRODT nicht an, während VAN RIJN den Witterungsverhältnissen der Fütterung und der Aufstallung einen wesentlichen Einfluß zuschreibt.

Die zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Gegenden von verschiedenen Forschern vorgenommenen systematischen Erhebungen beweisen, daß REICHERT-MEISSEL'sche Zahlen unter 24 in bedeutenden Teilen Deutschlands u. anderer Länder zu gewissen Jahreszeiten keine Ausnahme, sondern die Regel bilden. Es muß mit dem Prinzip der unter allen Umständen gültigen Grenzzahl gebrochen werden, und es müssen die zeitlichen und örtlichen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden. Was die Hinzuziehung anderer Daten wie Refraktionszahl, D. KÖRTSTORFER'sche Zahl etc. betrifft, so bewegen sich diese Kriterien in derselben Richtung u. beruhen auf derselben Grundlage, wie schon STOHMANN (Milch-Ztg. 25. 37; C. 96. I. 579) ausgeführt hat. Wo die Beurteilung der Butter nach der REICHERT-MEISSEL'schen Zahl unsicher ist, da ist sie es auch nach den anderen Verf. Vf. schließt mit der Bemerkung, daß auch die latente Färbung der Margarine mit Sesamöl in zweifelhaften Fällen am wenigsten dazu beiträgt, den Nachweis von Verfälschungen zu erleichtern, da sie in sich so viel Veranlassungen zu Irrtümern birgt (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 433—46. 15/5. Mitteil. a. d. milchwirtschaftl. Inst. Hameln.) Wox.

R. Racine, *Bemerkungen zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren*. Die Abhandlung von REICHER (Z. f. angew. Ch. 14. 125; C. 1901. I. 541) ist für die Beurteilung von Butter nach der REICHERT-MEISSEL'schen Zahl von großer Bedeutung. Doch kann sich Vf. der gegebenen Erklärung für die anormal niedrigen Zahlen nicht anschließen. REICHER findet den Grund ähnlich wie VAN RIJN im Weidegang der holländischen Kühe. Wenn das richtig wäre, müÙte sich auch anderwärts, wo die Kühe gleichfalls oft lange auf der Weide sind, wie in vielen Gegenden Nord- und Süddeutschlands, die Erscheinung der niedrigen REICHERT-MEISSEL'schen Zahlen im Anschluß an den Weidegang gezeigt haben. Wenn der Weidegang die niedrigen Zahlen verschuldete, so müÙte nach der Ein-stallung der Kühe die Zahl steigen, sich während der Stallfütterung im Winter annähernd gleich hoch halten, um mit dem Eintritt der Weide ziemlich gleichmäÙig bis zum Minimum etwa im Oktober oder November zu sinken. In Wirklichkeit ist

eine solche Regelmäßigkeit durchaus nicht zu konstatieren. Vf. möchte vielmehr einen Zusammenhang mit der Art des Futters annehmen, da nach Unterss. von HEINRICH (Zweiter Bericht über d. Wirksamkeit d. landw. Vers.-Station zu Rostock 1894. 344—58) der Einfluß des Futterfettes auf das Butterfett sich sehr prompt nach Darreichung des betreffenden Futters äußert, so daß man sagen kann, das MilCHFETT reagiert durch entsprechende Abweichungen in seinen Konstanten sehr scharf auf das Fett des Nahrungsmittels. Auch WEIGMANN u. HENZOLD kommen (Milch-Ztg. 29. 737; C. 1901. I. 132) zu dem Resultat, daß ein Einfluß der Art des Futters auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren besteht, daß dieser Einfluß sich schon sehr bald und in schroffer Weise bemerkbar macht, wenn die Menge der flüchtigen Fettsäuren durch die Art des Futters erniedrigt, langsamer sich zeigt, wenn sie erhöht wird, und daß endlich neben Einfluß des Futters selbst auch in einzelnen Fällen sich ein solcher des Futterwechsels geltend macht. Jedenfalls muß darauf hingewiesen werden, daß die REICHERT-MEISSL'sche Zahl ein wichtiges, jedoch nicht alleiniges und absolutes Kriterium für die Butterprüfung sein darf. (Z. f. angew. Ch. 14. 568—71. 4/6. Gelsenkirchen.) Woy.

H. Poda, *Ein einfacher Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes und des Wassers in der Butter.* Die zur Methode nötigen Butterprüfer sind kalibrierte Rohre nach Art der GERBER'schen Acidbutyrometer u. sind von HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. Die zur Unters. nötige Buttermenge braucht nicht abgewogen zu werden. In die Butterprüfer werden 8 cem Schwefelsäure D. 1,64 = 72 Gewichtsproz. einpipetiert, wobei ein Benetzen der Wände möglichst vermieden wird. Das Rohr wird dann 5 Min. senkrecht in ein sd. Wasserbad eingehängt und der Säurestand abgelesen. Mit einem Butterstecher wird eine Probe der gut gemischten Butter entnommen und die Butter in den Prüfer eingeführt, dieser gut verschlossen und einige Male tüchtig durchgeschüttelt, bis die Mischung ein gleichförmig trübes Aussehen bekommen hat. Der App. wird nun 3 Min. in das sd. Wasserbad derart eingelegt, daß das W. ihn bis zum Gummistöpsel umspült, und dann 2 Min. in der GERBER'schen Zentrifuge geschleudert. Findet hierbei ein scharfes Absetzen der verschiedenen Schichten nicht statt, so wird noch ein zweites, nötigenfalls sogar ein drittes Mal nach vorausgegangenem Durchschütteln und Erwärmen im Wasserbade zentrifugiert. Die Fettschicht soll klar sein und sich haarscharf von der dunklen Schwefelsäure abtrennen. Hierauf wird der App. noch 4 Min. in das siedende Wasserbad eingehängt und der untere und obere Stand der Fettschicht abgelesen.

Zur Berechnung wird von dem oberen Stand der Fettschicht der untere Stand derselben abgezogen (f) und von dem unteren Stand der Fettschicht der zuerst vermerkte Stand der Schwefelsäure abgezogen (w). Aus diesen beiden Werten f u. w werden die Gewichtsprozente von W. + Nichtfett mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Wasser + Nichtfett } (x) &= \frac{100}{1 + 0,848} \cdot \frac{f}{w} \% \\ \text{Gewichtsproz. Fett } (y) &= 100 - x. \end{aligned}$$

Parallelbestimmungen stimmen unter einander gut überein, weichen von gewichtsanalytischen Bestimmungen selten über 0,4% ab, in der Regel nur um 0,2%, liefern also angesichts der hinsichtlich des Wassergehaltes niemals gleichmäßigen Zus. der Butter für die Praxis völlig ausreichend genaue Ergebnisse. Wenn eine genügende Anzahl von App. vorhanden ist, können in einer halben Stunde sechs Bestimmungen ausgeführt werden. (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 492—96. 1/6. Staatliche Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.) Woy.

Technische Chemie.

E. Jungfleisch, Die Schwefelindustrie in Sicilien. In der Zeit vom Jahre 1860 bis 1898 stieg die sicilianische Schwefelproduktion von 150 000 auf 447 000 Tonnen, bei einer Gesamtproduktion von 157 000—488 000 Tonnen; der allergrößte Teil ($\frac{9}{10}$) des Schwefelverbrauchs wurde also durch Sicilien gedeckt. Der Preis des Schwefels betrug im Jahre 1860: 120, 1875: 142, 1880: 100 u. 1898: 92 Frs. Die Mineralien, aus denen der Schwefel daselbst gewonnen wird, sind in ihrem Gehalte an Schwefel sehr schwankend. Es kommen wohl solche von 70% vor, jedoch hält man die 30—40% Schwefel enthaltenden Mineralien schon für sehr reich daran; 25—30%ige sind schon reichhaltige Materialien. Der gewöhnliche Gehalt beträgt 20 bis 25%. Mineralien, die unter 8% Schwefel enthalten, können wenig vorteilhaft ausgenutzt werden.

Ursprünglich schmolz man den Schwefel in kleinen Meilern (Calcarelli) aus, indem man wenig Holz als Wärmequelle dazu benutzte u. diese hauptsächlich durch den verbrennenden Schwefel erzeugte. Später (1830—1840) nahm man diesen Prozess in Öfen vor (Calcaroni), die gewöhnlich einen Fassungsraum von 200—300 cbm besaßen; es gab aber auch Calcaroni von 700 cbm Inhalt. Ihr Betrieb nahm je nach ihrem Inhalt 25—40 Tage, ja selbst 2 Monate in Anspruch. Da diese Art der Schwefelgewinnung nicht allein Verluste im Gefolge hatte, sondern auch in der Umgebung der Calcaroni die größten Unzuträglichkeiten veranlasste, verlief man sie. An vielen Orten verfährt man nach der Methode GILL, die auf kontinuierlichem Ausschmelzbetrieb beruht. Andere Verf. sind die Extraktion mit CS_2 oder Extraktion nach DUBREUIL mittels konz. Lsgg. von $CaCl_2$. Die einzige Methode, welche die Erzeugung von schwefeligen Gasen nicht bedingt, gründet sich auf das Schmelzen des Schwefels mit Wasserdampf unter Druck. Als Heizmaterial dient Kohle, deren Bezug für Sicilien mit größeren Kosten verbunden ist. Man benutzt für das Verf. entweder die Vorrichtungen von GRITTI oder von ORLANDO.

Die Schwefelindustrie Siciliens ist immer noch im Steigen begriffen, da das Land über einen außerordentlichen Reichtum an schwefelhaltigen Mineralien verfügt. (J. Pharm. Chim. [6] 13. 497—506. 1/6.)

PROSKAUER.

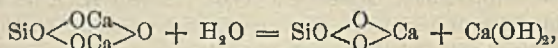
Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Sehr kalkreiche *Hochfenschlacken* zerfallen bei langsamem Abkühlen pulverförmig, geben aber, wenn rasch abgekühlt, einen Sand von *hydraulischen* Eigenschaften. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. nach KOSMANN's Vorgang an, daß basisches *Kalksilikat* bei sehr hoher Temperatur in ein Metasilikat übergehe, welchem die hydraulischen Eigenschaften zukommen, welches aber bei langsamem Abkühlen sich ganz oder teilweise in die Orthoverbindung zurückverwandle — ein Prozess, der durch rasche Abkühlung verhindert werden könne.

Diese hochbasischen Schlacken, welche für sich meist sehr langsam erhärten, dagegen sehr rasch bei Ggw. von Kalk oder Kalkwasser (ohne daß dieser dabei aufgenommen würde, stellt Vf. in Parallele mit den *Portlandcementen*, welche er demnach als hochbasische Silikatthonerdeschlacken auffaßt. Die in diesen künstlichen Cementen enthaltene Thonerde tritt dem Kalk gegenüber als selbständige S. auf und bildet für sich „*Hydraulite*“; ebenso können auch die Borsäure und wahrscheinlich noch andere mehrbasische feuerbeständige SS. Hydraulite bilden.

Um diese Ansichten experimentell zu stützen, versuchte Vf., solche Hydraulite rein darzustellen, und es gelang ihm, zunächst, das Silikat $SiO_2 \cdot 2CaO$ in zwei Modifikationen — einer hydraulischen und einer inaktiven — zu gewinnen. Die größten Schwierigkeiten fand er dabei, hinreichend widerstandsfähige Gefäße zu beschaffen

und genügend hohe Temperaturen zu erzeugen; er verwendete mit Vorteil zuletzt Magnesittiegel und DEVILLE-, resp. SEGER'sche Öfen mit Graphitfeuerung. Zur näheren Charakterisierung der gewonnenen Prodd. wurden dieselben mit W. behandelt und dann der Grad der Erwärmung, die Zeit der Bindung, der erlangte Härtegrad u. endlich die Menge W. bestimmt, welche der Hydraulit zu binden vermochte.

Das *Dicalciummetasilikat*, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, hat nach Vf. die Konstitution $\text{SiO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{Ca} \\ \text{O} \cdot \text{Ca} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{O}$ und wird aus einer bis zum Weichwerden erhitzten Mischung von $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}$ durch rasches Abkühlen als stark hydraulische M. gewonnen. Die Menge des W., welches der Hydraulit aufnimmt, müßte nahezu der nach folgender Gleichung theoretisch geforderten entsprechen:



d. h. 9,45%. Da nun das in dieser Gleichung auftretende und obigem analog dargestellte *Monocalciummetasilikat*, $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, überhaupt kein W. aufnimmt, wohl aber ein erhebliches Quellungsvermögen besitzt, welches durch die Ggw. von Kalk und dessen Wasseraufnahme noch gesteigert wird, so führt Vf. die Erhärtung des Dicalciummetasilikats auf einen durch die Volumvermehrung verursachten inneren Druck zurück, welcher die einzelnen Teile vereinige. — Unter der Annahme, daß die Wasseraufnahme lediglich nach obiger Gleichung von seiten des Metasilikats erfolge, läßt sich der Hydraulitgehalt eines basischen Kalksilikats berechnen nach der Formel: $H = \frac{100 W}{9,45}$, wo H = Hydraulit, W = Wassergehalt ist. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Ind. 24. 290–96. 15/5.)

RUFF.

Marcel Gerbidon, *Chemische Studie über die Samenrübe*. Durch eingehende Unters. der einzelnen Teile der Samenreihe (Samen, Wurzeln u. Stengel) stellte Vf. fest, wieviel Nährstoffe insgesamt durch den Samenrübenbau dem Boden entzogen werden, wie viel davon endgültig für das Land verloren gehen und wie viel durch Wurzeln und Stengel wieder zugeführt werden. Vf. hält es nicht für richtig, die Stengel, wie vielfach üblich, zu verbrennen, denn sie besitzen beträchtlichen Düngewert u. werden auch, besonders wenn sie im Herbst auf dem Acker verteilt werden, leicht in Humus umgewandelt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Verfütterung der abgeernteten Rüben nicht rationeller ist, als das Belassen der Wurzeln im Boden, untersuchte Vf. gewöhnliche Futterrüben, eigentliche Samenrüben und Rüben, die auch im zweiten Jahre keine Samen getragen hatten. Die Unters. ergab, daß letztere die gewöhnlichen Futterrüben an Futterwert übertreffen, während die eigentlichen Samenrüben zweifellos unterlegen sind, obwohl zur Analyse nur ausgesuchte Rüben genommen worden waren, da der überwiegende Teil überhaupt keinen Futterwert besitzt. Der durch die vorliegende Analyse angezeigte relativ hohe Nährstoffgehalt ist vermutlich durch anhaltende Dürre, die die Wanderung der Nährstoffe in die Samenknäuel hinderte, bedingt worden. Vf. hält es indessen für wahrscheinlich, daß die Samenrüben bei knappem Futter als Ersatz für teurere Futtermittel dienen können. (Bull. de l'Association d. Chimistes de sucrerie et de distillerie 18. Nr. 9. — Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 445–52. Mai.)

MACH.

P. N. Raikow und **P. Scharbanow**, *Eine neue Methode zur Identifizierung des renaturierten Spiritus*. Vff. benutzten hierzu den charakteristischen, penetranten, stechenden, Augen und Nasen scharf reizenden Geruch des Formaldehyds. Bringt man eine glühende Platinspirale, α , aus 0,3 mm dickem Draht in der aus Fig. 9 ersichtlichen Weise in ein ERLLENMEYER-Kölbchen von 100 ccm, in welchem sich 10 bis 20 ccm des wasserfreien A. befinden, so glüht der Draht lebhaft fort. Bei Ggw.

von Methylalkohol tritt alsbald der Formaldehydgeruch auf. Die Entwässerung des A. geschieht durch Einschütten frisch gegläubter Pottasche. Die Oxydation findet am besten statt, wenn der leere Raum der Flasche 70—100 ccm bei einer Höhe von etwa 10 cm besitzt. Die Spirale hängt etwa 0,5 cm über der Oberfläche des A. Wird Platindraht von 0,15 mm oder wesentlich dickerer Draht, z. B. von 0,8 mm genommen, so wird die Oxydation des Äthylalkohols bis zur B. von Formaldehyd geführt, während sie bei Draht von 0,3 mm Dicke nur bis zur normalen Aldehydierung geht, und Formaldehyd sich durch den Geruch nicht wahrnehmen läßt. Wenn man die aus der Flasche entweichenden Dämpfe direkt durch den Geruch prüft, indem man seine Nase einige Zentimeter über die Mündung der Flasche hält und ruhig atmet, so

nimmt man den stumpfen Geruch des Acetaldehyds wahr, welcher keine stechende, schmerzhaftige Wirkung in der Nase hervorbringt. Sobald Methylalkohol vorhanden ist, zeigt sich der Formaldehydgeruch, aus dessen Stärke ein gewisser Rückschluss auf die vorhandene Methylalkoholmenge statthaft ist. Äthylalkohol, welcher 10% Methylalkohol enthielt, erzeugte bei der Oxydation so viel Formaldehyd, daß der aus der Flasche entweichende Dampf kaum 2—3 Sekunden ruhig geatmet werden konnte. Bei 7% Methylalkohol konnte der Dampf kaum 4—5 Sekunden geatmet werden, bei 4% etwa 10 Sekunden. Bei 2% wurde der scharfe, stechende, dem Formaldehyd eigenartige Geruch nach etwa 15 Sekunden ganz deutlich erkannt. Als der

Methylalkohol 1% ausmachte, wurde bei längerem Einatmen des aus der Flasche entweichenden Dampfes der Geruch des Formaldehyds, besonders seine Wirkung auf das Auge, schwach wahrgenommen, sie ist aber nicht deutlich genug, um auf die Anwesenheit des Methylalkohols mit Bestimmtheit schließen zu können. Bei dieser Verdünnung des Methylalkohols mit Äthylalkohol liegt die Grenze der Empfindlichkeit der Methode.

Je größer die relative Menge des Methylalkohols im Äthylalkohol ist, desto sicherer gelingt der Nachweis nach dieser Methode. Man reichert daher im schwachen Gemische die Menge des Methylalkohols durch wiederholte Dest. an. Zu einer weiteren Verschärfung der Methode dient der App. (Fig. 9), der das Prinzip des von RAIKOW, Chem.-Ztg. 23. 769; C. 99. II. 1069 angegebenen App. benutzt. Acetaldehyd ist leicht flüchtig und läßt sich aus einem Gemische mit W. leicht vertreiben, während der Formaldehyd im Gegenteil aus seiner wss. Lsg. durch Erwärmen oder durch Durchleiten von Luft sich nicht verjagen läßt, sondern nach einer gewissen Konz. der Lsg. sich polymerisiert. *a* ist die Oxydationsflasche, *b* der Aufsaugetrichter, *c* die Waschprouvette und *g* die Waschflasche. Die untere Hälfte der Eprouvette *c* ist etwa 10 cm lang und nur etwas breiter als das Rohr an *b*, welches bis fast auf den Boden der Eprouvette hineingeht. In die Eprouvette gießt man 3—4 ccm W. und in die

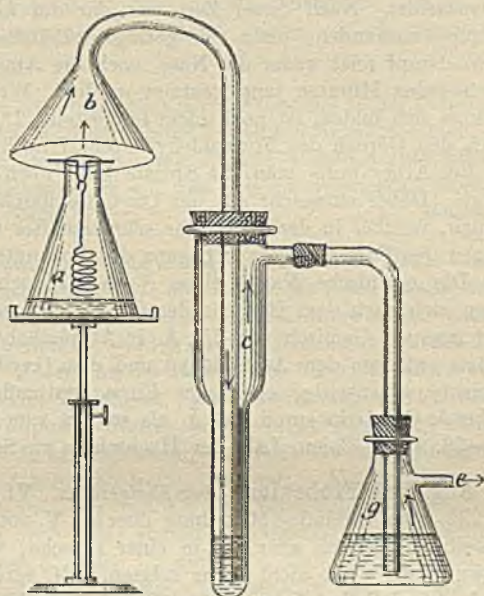


Fig. 9.

Flasche *g* etwa 100 ccm desselben hinein. Sobald die Oxydation des *A.* beginnt, läßt man durch Verbinden des Röhrchens *e* mit einer Saugpumpe durch den App. einen ziemlich starken Luftstrom gehen, welcher die aus der Flasche *a* entweichenden Dämpfe mitreißt und sie das Waschwasser passieren läßt. Man kocht das *W.* in *c* auf, welches bei Ggw. von Methylalkohol im untersuchten *A.* stark nach Formaldehyd riechen wird.

Wenn man reines Aceton auf die oben beschriebene Weise der Oxydation unterwirft, so fährt die Spirale fort, zu glühen, sogar noch intensiver, als bei den *AA.* Die in der ersten Minute aus der Flasche entweichenden Dämpfe haben schwach stechenden Geruch, welcher aber von demjenigen des Formaldehyds sich deutlich unterscheidet. Nach dieser Zeit war nur der milde, stumpfe Geruch des Aceton-dampfes vorhanden, ohne die geringste Beimischung von anderem Geruch. Der Acetondampf reizt weder die Nase, noch die Augen, darum kann er ohne besondere Beschwerden Minuten lang geatmet werden. Welche Prodd. bei der Oxydation des Acetons sich bilden, ist noch nicht festgestellt, 1% Methylalkohol läßt sich in Aceton durch den Geruch des Formaldehyds scharf nachweisen.

Bei Äther muß man die Spirale ganz oben fast an der Mündung der Flasche halten. Dabei entweicht aus der Oxydationsflasche ein Dampf mit äußerst scharfem Geruch, welcher in der Nase sehr schmerzhaftes Gefühl hervorbringt, das von demjenigen des Formaldehyds sich ganz deutlich unterscheidet und sehr charakteristisch ist. Die chemische Natur dieser Verb. ist noch zu ermitteln. 2% Ä. im Aceton lassen sich nach dem Geruche der Oxydationsprodd. ganz scharf nachweisen. Oxydiert man ein Gemisch von 2% Ä. in Äthylalkohol, so ist der Geruch nicht so stark, so daß zwischen dem Acetaldehyd und dem Oxydationsprod. des Ä. im Entstehungs-momente gegenseitige chemische Einw. stattzufinden scheint, wodurch das scharf riechende Oxydationsprod. des Ä. als solches zum Teil verschwindet. (Chem.-Ztg. 25. 434—36. 18/5. Chem. Lab. der Hochschule zu Sophia.) Wox.

Aug. Lud. Frobenius, *Über Essigessenz.* Vf. hat (Chem.-Ztg. 24. 369; C. 1900. I. 1232) eine vorläufige Mitteilung über ein V. von Vanillin in Essigessenz gemacht. Dasselbe zeigte sich aber nur in einer Flasche, während andere Flaschen derselben Herkunft die Rkk. nicht mehr zeigten. Vf. verdünnte 1 Teil Essenz mit 2 Teilen absol. Äthylalkohol oder Methylalkohol, esterifizierte bei höchstens 25° mit HCl-Gas, liefs das Prod. 2 Stunden stehen, erhitzte dann 1 Stunde am Rückflußkühler, destillierte aus dem Wasserbade ab, neutralisierte mit Sodalsg. und zog mit Ä. aus. Es trat Geruch nach Crotonsäure auf (vgl. KRÄMER & GRODZKI Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 1359), und es wurden zwei Körper F. 80° und 126° erhalten. Krystalle der letzten Art gaben mit verd. Schwefelsäure und Bleioxyd eine schwache Blaufärbung, mit Natronlauge und Bleidioxyd färbt sich die Lsg. rot. Ob diese Substanz mit dem Allylessigsäureäthylester oder dem Prod. von KRÄMER & GRODZKI identisch ist, liefs sich aus Substanzmangel nicht entscheiden. Die Ausbeute war noch geringer, als man die Essenz bei 115—120° aus dem Ölbade abdestillierte, den Rest mit Ba(OH), alkalisch machte und mit Wasserdämpfen destillierte. Im Destillat zeigte sich Furfurol, vielleicht infolge Zers. des zur Färbung benutzten Karamels. Weitere Teile des aus der Essenz dargestellten Essigs wurden mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasser etc. eingedampft, die Rückstände vorsichtig zum Sublimieren erhitzt, wobei nur bei dem Eindampfen mit Salzsäure sich am Uhrglas ein Tröpfchen zeigte und intensiver Geruch nach Terpentin auftrat. Auf Isomere der Essigsäure, die auch vorhanden sind, wurde keine Rücksicht genommen. Vf. hofft, daß die beiden Körper, wenn es gelingt, sie zu identifizieren, zur Unterscheidung von Holz- und Gährungsessig dienen können. (Chem.-Ztg. 25. 475. 1/6. Chemisches Laboratorium der Kgl. Realschule Pirmasens.) Wox.

C. Bechert, *Verbesserungen in der Acetonfabrikation*. Bei dem Verf. der trockenen Destillation werden die Ausbeuten in nicht geringem Maße dadurch herabgedrückt, daß das Prod. trotz Anwendung eines Rührwerks oder Verwendung von Kesseln mit doppelwandigem Boden eine ungewünschte weitergehende Zers. erleidet, indem sich die M. infolge Überhitzung der Kesselwände fest an letztere ansetzt. Dieser Mißstand zeigt sich auch bei der Darst. von Ketonen, z. B. dem Dibenzylketon aus phenyleisigsäurem Kalk und dem Aceton aus holzessigsäurem Kalk. Verwendet man aber auf 500—550° überhitzten Wasserdampf, der von unten durch eine Spinne in den eisernen Kessel eingeleitet wird, als Wärmeträger, so erreicht man dadurch in Verb. mit der Aufsenseuerung eine gleichmäßige Temperatur, wodurch eine rasche und glatte Zers. des Holzkalkes erzielt wird und die Ausbeuten infolge Vermeidung der Überhitzungsprod. ganz wesentlich erhöht werden. (Z. f. angew. Ch. 14. 515—16. 21/5.) Woy.

Ach. Livache, *Über den Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß in der Ölmalerei*. Vf. hat aufzuklären gesucht, weshalb Zinkweiß minderwertigere Resultate giebt als Bleiweiß, und teilt einige Vorschriften mit, wie mit Zinkweiß ebenso gute Erfolge zu erreichen sind. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1230—32. [20/5.*].) HESSE.

F. C. Thiele, *Über Texaspetroleum*. Das (Chem.-Ztg. 25. I. 75; C. 1901. I. 761) besprochene Ölvorkommen hat überraschend schnell eine Entw. der Petroleumindustrie in Beaumont veranlaßt, so daß jetzt schon 7 Geysir ausgebeutet werden. Gleichzeitig sind immense Schwefellager gefunden worden, so in Beaumont, direkt über dem Öl in etwa 1000 Fuß Tiefe, Adern bis 70 Fuß Dicke. In Sulphur City ist das Schwefellager durch Triebssand überlagert. Zur Gewinnung des Schwefels wurden nach dem „rotary“ System doppelte Röhren in das Lager getrieben, hierauf wird überhitzter Dampf in das innere Rohr eingelassen, der den Schwefel desintegriert und durch das äußere Rohr an die Oberfläche treibt, welcher in Klärbottichen sich mit 99,75% Reinheit absetzt. Daß zwischen dem Öl und Schwefel ein Zusammenhang besteht, ist wohl sicher, aber noch nicht genügend aufgeklärt. Die Kenntnis des Ölvorkommens in Texas läßt sich übrigens bis auf C. T. CAVANAUGH 1865 zurück datieren, der auch schon Mitteilungen über das „sea-wax“ am Sabine Pafs machte. Die vom Vf. gegebene Zus. des Beaumontöles ist durch Vers. im Großen bestätigt worden. Das Öl findet in den Südstaaten als Heizöl lebhaften Absatz, da es infolge seiner Billigkeit und relativen Gefahrlosigkeit den Kohlen hier weit überlegen ist. (Chem.-Ztg. 25. 434. 18/5. New-Orleans.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 121. Nr. 121886 vom 27/4. 1900. [20/6. 1901].

E. de Haën, List vor Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von chemisch-reiner Salzsäure*. Man läßt rohe, zuvor von Arsen befreite Salzsäure in ein Bad von sd. verd. Schwefelsäure, deren Siedepunkt nur wenig (etwa 10°) über dem der Salzsäure liegt, ununterbrochen einfließen, u. zwar in einer der Menge der abdestillierenden reinen S. entsprechenden Menge. Es destilliert dann ununterbrochen eine reine Salzsäure von der gleichen Stärke wie die zufließende rohe S. über. Die Darst. geschieht in bleiernen Gefäßen und die Erhitzung des Schwefelsäurebades mittels Dampf von etwa 3 Atm.

durch eine bleierne Schlange. Zur Kondensation der übergehenden Salzsäure dient eine Thonschlange.

Kl. 12k. Nr. 121222 vom 6/2. 1900. [1/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu 118 795 vom 11/6. 99; vergl. 1901. I. 805.)

Eduard Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zur Verarbeitung der braunen Abfalllaugen der Melasseentzuckerung und ähnlicher, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Abfälle.* Um nach dem Verf. des Hauptpatents gleichzeitig den *Strontianrückstand* der Melasseentzuckerung zu verwerten, wird die Abfalllauge nicht, wie nach diesem Verf., mit Thonerde, sondern mit Strontianrückstand und außerdem eventuell noch mit Kreide, Dolomit, Kalk, Strontian u. dergl. und ferner noch mit Kohle vermischt, zum Zwecke der Verhütung des Sinterns der M., bezw. zwecks Vervollständigung des Aufschlusses des Strontianrückstandes im Wassergasgenerator, indem im Generator ein durch Behandeln mit W. direkt auf Alkali- und Strontianhydrat verarbeitbarer Rückstand bleibt.

Kl. 12k. Nr. 121555 vom 24/4. 1900. [12/6. 1901].

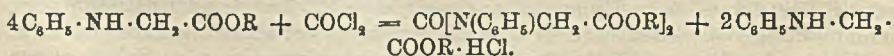
Jacob Großmann, Harpurhey-Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien, bzw. Ferrocyanalkalien.* Man läßt Ammoniakgas, welches auch mit flüchtigen, nicht oxydierenden Ammoniakverb. oder mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, KW-stoffen oder anderen nicht oxydierenden Gasen gemengt sein kann, auf ein Gemisch von *Alkalisulfid, Schwefelleber* oder diese bildenden Substanzen bei Rotglut einwirken. Wird dem Rk.-Gemisch Eisen in feinverteilter Form zugesetzt, so wird Ferrocyanid anstatt Cyanid gewonnen. Vor der Verwendung des bereits in gleicher Weise zur Darst. von Cyaniden benutzten Stickstoffs hat die des Ammoniaks den Vorteil, daß letzteres schon bei 700–800° Cyan liefert, während Stickstoff viel höhere Temperaturen zur B. des Cyans erfordert; andererseits liefert ein Gemenge von Schwefelleber und Kohle, in dessen Schmelze man Ammoniumsulfat einträgt, nach FLECK kein Cyankalium, sondern Rhodankalium.

Kl. 12i. Nr. 121931 vom 3/3. 1900. [20/6. 1901].

Gustav Schollmeyer, Dessau, *Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Kohle erhält bekanntlich durch Behandeln mit Salpetersäure die Eigenschaft, von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien gelöst zu werden. Unterwirft man Ätzalkalilauge, in welcher so vorbehandelte Kohle aufgelöst ist, im Anodenraum der Elektrolyse, so wird, indem die Kohle zu Kohlensäure oxydiert wird, Alkalicarbonat erhalten. Anstatt der Alkali-Kohlelsg. kann mit gleichem Erfolg Alkalilauge unter Benutzung von Anoden, welche aus mit Salpetersäure vorbehandelter Kohle bestehen, im Anodenraume der Elektrolyse unterworfen werden. Auch kann man in der Weise verfahren, daß man Chlor-natrium-, bezw. Chlorkaliumlösung in der üblichen Weise, aber unter Benutzung von Kathoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft und die so in der negativen Zelle gewonnene Lauge dann in der positiven Zelle dem elektrischen Strome aussetzt.

Kl. 12o. Nr. 121198 vom 13/3. 1900. [1/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Carbonyldiphenylglycinestern.* Bei der Einw. von Chlorkohlenoxyd auf geschmolzene *Phenylglycinester* entstehen die entsprechenden Kohlensäurederivate neben dem salzsauren Salz des betreffenden Esters:

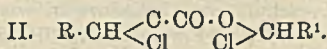
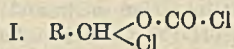


Die so entstehenden Carbonylphenylglycinester sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln ll.; sie unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien durch ihre

Unlöslichkeit in verd. SS. Sie lassen sich leicht in Indigo überführen. *Carbonylphenylglycinäthylester*, F. 57°.

Kl. 12 o. Nr. 121223 vom 26/6. 1900. [3/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darst. chlorhaltiger Aldehydderivate (Aldehydchlorcarbonyle)*. Löst man Phosgen oder seine Polymolekularen (*Perchlormethylformiat* und *Hexachlordimethylcarbonat*) in Ggw. tertiärer organischer Basen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc., auf Aldehyde einwirken, so entstehen Additionsprodd., *Aldehydchlorcarbonyle*, und zwar entweder *Monosaldehydchlorcarbonyle* vom Typus I oder *Dialdehydchlorcarbonyle* vom Typus II.



Die Darst. der Dialdehydchlorcarbonyle kann auch in der Weise erfolgen, daß man anstatt gleichzeitig 2 Mol. Aldehyd mit Phosgen in Rk. zu bringen, zunächst aus je 1 Mol. Aldehyd und Phosgen Monoaldehydchlorcarbonyl darstellt und letzteres auf ein zweites Mol. des gleichen oder eines verschiedenen Aldehyds einwirken läßt. Als Kondensationsmittel lassen sich die tertiären organischen Basen verwenden, mit Ausnahme der Basen der Pyridinreihe, welche sich bekanntlich selbst mit Phosgen verbinden (vergl. Patentschrift 109933; C. 1901. II. 460). Aus molekularen Mengen, Chloral, Phosgen und Dimethylanilin entsteht *Monochloralchlorcarbonyl* der Formel $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl})\cdot\text{Cl}$, ein farbloses, höchst stechend riechendes Öl, Kp_{14} . 79–80°. *Dichloralchlorcarbonyl*, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{CCl}_3$, aus 2 Mol. Chloral, 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Phosgen; Kp_{11} . 170°, erstarrt zu einer krystallinischen M. vom F. 64°; sie ist ll. in Ä., Bzl., Chlf. und Lg., unl. in W., völlig geschmacklos und riecht nur schwach chloralähnlich. Aus molekularen Mengen *Benzaldehyd*, Chinolin und Phosgen erhält man *Monobenzaldehydchlorcarbonyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl})\text{Cl}$, das beim Destillieren selbst bei 1 mm in Benzalchlorid und Kohlensäure zerfällt; riecht aromatisch stechend. Das *Dibenzaldehydchlorcarbonyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{Cl})\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Lg. in glasglänzenden, rhombischen Prismen, F. 105°. Das aus Monochloralchlorcarbonyl und Benzaldehyd oder aus Monobenzaldehydchlorcarbonyl und Chloral oder aus Phosgen, Chloral und Benzaldehyd dargestellte *Chloralbenzaldehydchlorcarbonyl* von der Formel $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Lg. in glänzenden Blättchen vom F. 81,5°. Die Aldehydchlorcarbonyle sollen als pharmazeutische Prodd. und als Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12 o. Nr. 121745 vom 30/1. 1900. [20/6. 1901].

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darst. von Kondensationsprodd. aus p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und Toluol-, bezw. Xylolderivaten*. Wie die Methylenverb. (vergl. Patentschrift 109486; C. 1900. II. 408) reagiert auch *Nitromethan* mit Nitrosoverb. sekundärer und tertiärer aromatischer Amine. Während aber o- und p-Nitrotoluol sich mit Nitrosobasen nicht kondensieren lassen, kann die Kondensation bewirkt werden, wenn im Benzolkern ein zweites negatives Radikal vorhanden ist. Beim Kochen der alkohol. Lsg. von *2,4-Dinitrotoluol*, *Nitrosodimethylanilin* und einigen Tropfen Soda oder Trinatriumphosphat schlägt die Farbe von grün in braun um, und es scheidet sich das Kondensationsprod. krystallinisch ab. Die aus Aceton und Eg. krystallisierte Substanz von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bildet ein dunkelbraunviolett Pulver, das beim Reiben bronzegrünen Glanz annimmt; F. 196°. Aus *2,4,6-Trinitrotoluol* und *Nitrosodimethylanilin* erhält man als Kondensationsprod. ein schwarzbraunes Pulver, das beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft; durch SS. wird es leicht in *Dimethylphenylendiamin* und *Trinitrobenzaldehyd* gespalten. Das braunrote Kondensationsprod. von *2,4,6-Trinitroxylol* mit *Nitrosodimethylanilin* verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech und ist in alkoh. Kalilauge mit braunroter Farbe l.

Das Kondensationsprod. von Chlornitrotoluol ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 4 : 2$, F. 65°), mit Nitrosodimethylanilin ist schwarzbraun. Die aus den Kondensationsprodd. durch Säurespaltung erhältlichen Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Farbstoffen dienen.

Kl. 12^o. Nr. 121746 vom 24/7. 1900. [6/6. 1901].

Schoellkopf, Hartford & Hanna Co., Buffalo (V. St. A.), Verfahren zur Darstellung von *m*-Amidotolylloxaminsulfosäuren. Erhitzt man *m*-Tolylendiaminsulfosäure, erhalten durch Sulfieren von *m*-Tolylendiaminsulfat mit rauchender Schwefelsäure, von der wahrscheinlichen Konstitution $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 5$ mit einem Überschuss von Oxalsäure in wss. Lsg., so entsteht eine *m*-Amidotolylloxaminsulfosäure (A) der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_2)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH})$. Aus der sog. SCHWANERT'schen Tolylendiaminsulfosäure von der Konstitution $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 6 : 4$ entsteht in analoger Weise eine *m*-Amidotolylloxaminsulfosäure (B). Beide SS. sind swl. in W., sie liefern beide bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbb.; durch kochende kaustische Alkalien werden die Ausgangsmaterialien wieder regeneriert. Das Kalksalz der S. „A“ ist in W. swl., dasjenige der S. „B“ ll., ebenso die Diazoverb. der S. „A“ sehr swl., diejenige der S. „B“ ll.; die Kombination der Diazoverb. der S. „A“ mit R-Salz färbt Wolle scharlachrot, diejenige aus S. „B“ orange. Die Eigenschaft der neuen Oxaminsulfosäuren, mit Nitrit in saurer Lsg. beständige Diazoverbb. zu liefern, gestattet die Darst. von Farbstoffen, welche eine Azogruppe der *m*-Tolylendiaminsulfosäuren mit solchen Farbstoffkomponenten enthalten, z. B. Naphtole, welche zur Kombination kohlen-saurer oder kaustischer Alkalien bedürfen.

Kl. 12^o. Nr. 121788 vom 20/12. 99. [19/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Acetalen aromatischer Aldehyde. Unterwirft man Methylgruppen als Seitenketten enthaltende aromatische Verbb. bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Oxydation mit Chromsäure, so kann man die Methylgruppen auch mit Hilfe von Chromsäure unter vollständiger Vermeidung einer weitergehenden Oxydation in die Aldehydgruppe überführen; die zunächst gebildeten Aldehyde werden in statu nascendi esterifiziert und dadurch gegen zu weitgehende Oxydation geschützt. Aus den zum Teil schon bekannten Acetalen lassen sich die Aldehyde leicht regenerieren. Man trägt z. B. in die auf 0° gekühlte Mischung von Essigsäureanhydrid, Eg., Schwefelsäure und *p*-Nitrotoluol unter gutem Rühren die Chromsäure allmählich ein; gegen Ende der Rk. scheidet sich ein feines, weißes Pulver und sodann eine zähe, grüngefärbte Substanz aus. Durch Eintragen der Reaktionsmasse auf Eis gewinnt man das *p*-Nitrobenzaldehyddiacetat als weiße pulverige Substanz, die aus A. in scharfen, schief abgeschnittenen Prismen vom F. 125° krystallisiert; durch Verseifung erhält man daraus *p*-Nitrobenzaldehyd vom F. 106°. Aus *m*-Xylol gewinnt man in der angegebenen Weise Isophtalaldehydtetracetat, feine, nadelförmige Krystalle (aus Methylalkohol) vom F. 101°; durch Kochen mit verd. Salzsäure entsteht aus dem Tetracetat Isophtalaldehyd vom F. 89°. Ferner wird aus *o*-Nitrotoluol *o*-Nitrobenzaldehyddiacetat vom F. 87—88° und daraus weiter *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten, *o*-Xylol liefert ein Tetracetat vom F. 126—127° des Phtalaldehyds. *p*-Xylol wird in ein Tetracetat vom F. 164—165° übergeführt, welches bei der Verseifung Terephtalaldehyd giebt.

Kl. 12^o. Nr. 121974 vom 9/5. 99. [21/6. 1901].

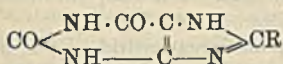
(Zus.-Pat. zu Nr. 109486 vom 12/2. 99.; frühere Zus.-Pat. Nr. 116089 und 117627; vergl. C. 1901. I. 429.)

Franz Sachs, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methylenverbindungen. Bei dem Verf. der Patente 109 486 und 116 089 (C. 1900. II. 408 und 1224) können die Nitroso-

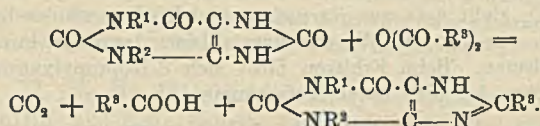
basen durch *Nitrosophenole* ersetzt werden. Die Rk. verläuft analog wie bei der Verwendung der *p*-Nitrosamine, sie tritt in manchen Fällen schon ohne Anwendung von Alkali ein. Das aus *Benzylcyanid* und *Nitrosophenol* in alkoh. Lsg. mit Hilfe von Natronlauge dargestellte Kondensationsprod. krystallisiert aus A. in braunen Nadeln, F. 155°; es ist unl. in W., ll. in A., Ä. etc.; beim Kochen mit verd. SS. entsteht Benzylcyanid und *p*-Amidophenol. Durch Erhitzen der alkoh. Lsg. von *Phenylmethylpyrazolon* mit *Nitrosophenol* entsteht ein Kondensationsprod., das ein braunes Pulver bildet, unl. im W., ll. in A. oder Eg. mit braunroter Farbe. Das durch Erhitzen von *Nitrosophenol* mit *Acetessigester* dargestellte Kondensationsprod. ist ein brauner Körper, den man aus verd. A. umkrystallisieren kann; er zers. sich gegen 245°, ist unl. in W., l. in A. und in Alkalien. Aus *Nitrosophenol* und *Cyanacetamid* wird durch Kondensation mit Hilfe von Soda ein dunkelbrauner Körper erhalten, der in W. unl. und l. in Alkalien ist. Die Kondensationsprodd. sollen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen.

Kl. 12 p. Nr. 121224 vom 30/12. 99. [4/6. 1901].

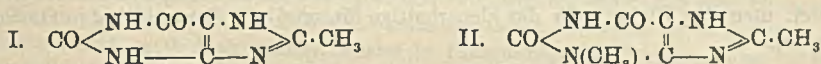
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Homologen des Xanthins*. Die bisher nicht bekannten Homologen des Xanthins von der nebenstehenden Formel mit einem Alkylradikal am Kohlenstoffatom (8) können leicht gewonnen werden, wenn man Harnsäure oder deren Alkylderivate



mit aliphatischen Säureanhydriden am Rückflusskühler kocht oder im Druckgefäß eventuell bei Ggw. von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin erhitzt:



Die Rk. ist beendet, wenn eine Probe des abgeschiedenen Prod. ammoniakalische Silberlsg. auch beim längeren Kochen nicht mehr reduziert. Das aus *Harnsäure* durch Einw. von Essigsäureanhydrid dargestellte *8-Methylxanthin* (I.) wird aus der wss.



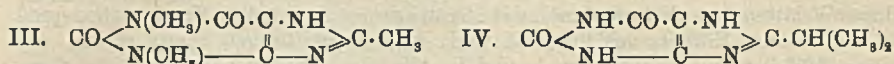
Lsg. des in feinen Nadelchen krystallisierenden Monokaliumsalzes durch Essigsäure oder verd. Mineralsäuren als farbloses, feinkörniges Pulver abgeschieden.

Das *8-Methylxanthin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$, ist l. in ca. 3300 Teilen h. W. u. krystallisiert daraus beim langsamen Erkalten in kurzen Prismen oder Tafelchen; es ist ll. beim Erwärmen in verd. Mineralsäuren, aus der Lsg. in konz. Salzsäure krystallisiert beim Erkalten ein Hydrochlorat in farblosen, glänzenden Prismen, zersetzlich durch W. Aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure wird *8-Methylxanthin* durch W. nicht mehr gefällt. Ll. in Alkalien und Ammoniak; in der ammoniakalischen Lsg. entsteht mit Silbernitrat ein gelatinöses, farbloses Silbersalz, welches beim Kochen beständig ist. In verd. Salpetersäure gelöst, giebt das Methylxanthin mit Silbernitrat ein flockiges, farbloses Doppelsalz. Beim Behandeln mit Chlorwasser entsteht Murexid, während beim Eindampfen mit Salpetersäure (D. 1,4) ein schwach gelb gefärbter Rückstand hinterbleibt, der beim Erwärmen mit Kalilauge eine intensiv orange gefärbte Lsg. giebt.

Das *8-Methylxanthin* färbt sich von 380° ab braun und zers. sich über 400°. Das aus *3-Methylharnsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2726) dargestellte *3,8-Dimethylxanthin* (II.) krystallisiert aus siedendem W. in feinen, asbestartig verfilzten Nadelchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 110° entweicht; es l. sich in 75 Teilen kochenden W. Ll. in verd. Alkalien und Ammoniak; auf Zusatz von

konz. Natronlauge scheidet sich ein in feinen Nadelchen krystallisierendes Natronsalz ab. Verd. Mineralsäuren nehmen (3,8)-Dimethylxanthin leicht auf; aus der Lsg. in verd. Salpetersäure fällt Silbernitrat ein in feinen Nadelchen krystallisierendes Doppelsalz. In der ammoniakalischen Lsg. erzeugt Silbernitrat ein gelatinöses, farbloses Silbersalz, welches beim Kochen beständig ist.

Das (3,8)-Dimethylxanthin färbt sich beim Erhitzen von 320° ab bräunlich und schm. gegen 350° unter Zers. Das aus 1,3-Dimethylharnsäure dargestellte 1,3,8-Trimethylxanthin (III.) von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2$ krystallisiert in feinen, meist büschel-



förmig verwachsenen Nadeln oder Prismen; l. in ca. 40 Teilen kochenden W., zl. in kochendem A., mäßig l. in Ammoniak u. verd. Alkalien. Konz. Alkalilsgg. scheiden daraus sofort die in feinen Nadelchen krystallisierenden Alkalisalze ab. In verd. Mineralsäuren ll.; mit Silbernitrat entsteht in der salpetersauren Lsg. ein Doppelsalz, aus feinen Nadelchen bestehend. In ammoniakalischer Lsg. entsteht mit Silbernitrat ein gelatinöses, im Ammoniak swl. Silbersalz, welches beim Kochen völlig beständig ist. Das (1,3,8)-Trimethylxanthin schm. bei 325° zu einer schwach gefärbten Fl. und sublimiert beim höheren, vorsichtigen Erhitzen fast ohne Zers. in feinen, farblosen Nadelchen.

8-Äthylxanthin, $C_7H_8N_4O_2$, aus Harnsäure und Propionsäureanhydrid, ist l. in 850—900 Teilen kochendem W. und krystallisiert hieraus in kleinen, farblosen Täfelchen. Das 8-Äthylxanthin färbt sich beim Erhitzen von 350° ab bräunlich und zers. sich gegen 390° unter Aufschäumen. 8-Isopropylxanthin (IV.) von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2$ stellt man aus Harnsäure und Isobuttersäureanhydrid dar, es ist l. in ca. 450 Teilen kochendem W. und krystallisiert daraus in kurzen, beiderseitig abgeschrägten Prismen. Beim Erhitzen färbt sich 8-Isopropylxanthin von 340° ab gelbbraun und schm. bei 380° unter Aufschäumen.

Kl. 12 p. Nr. 121437 vom 13/11. 98. [6/6. 1901].

Leopold Sarason, Berlin, *Verfahren der Bearbeitung von Kleber und kleberhaltigem Material*. Um Kleber geruch- und geschmacklos und widerstandsfähig gegen hohe Temperatur, Lösungsmittel, Fäulnis und mechanische Angriffe zu machen, behandelt man den Kleber oder das kleberhaltige Material mit *Formaldehyd* in Gasform oder Lsg.

Kl. 12 p. Nr. 121505 vom 8/8. 1900. [6/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 119506 vom 23/1. 1900; vgl. C. 1901. I. 922.)

Firma E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen cyclischer Amidoketone*. Wenn man auf die trockene ätherische Lsg. cyclischer Amidoketone entweder trockenes Alkalialkoholat oder seine ganz konz. alkoh. Lsg. in berechneter Menge einwirken läßt, so fällt das betreffende Alkalisalz des cyclischen Amidoketons entweder sofort oder nach kurzer Zeit ganz rein und ohne Beimengung von freiem Metall aus. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der Natriumverbindungen von *Tropinon*, *Vinyldiacetonamin* u. *Triacetonamin*, sowie der Kaliumverb. von *Tropinon*.

Kl. 12 p. Nr. 121508 vom 26/8. 1900 [6/6. 1901].

Ernst Erdmann, Halle a./S., *Verfahren zur Darstellung neuer Basen aus Anhydroformaldehydanilin und seinen Homologen*. Trägt man *Anhydroformaldehydanilin* unter Umrühren in Eg. ein und sorgt durch Kühlung dafür, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt, so entsteht allmählich eine dicke, aber klare, gelbrote Lsg., aus der W. eine gelbe, amorphe Base fällt, welche in kochendem W. erweicht, beim Erkalten spröde wird und nach wiederholtem Auskochen mit W. und mit A., Trocknen und Pulverisieren ein gelbliches Pulver darstellt, das nach vorherigem Erweichen bei

120° schm. Der Analyse zufolge liegt *i*-Anhydroformaldehydanilin, $(C_7H_7N)_x$, vor; es ist unl. in A. und Ä., ll. in verd. Salzsäure mit gelber Farbe, liefert mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb. von der Zus., $[C_7H_6N(C_2H_3O)]_x$, und giebt bei energischer Reduktion (Dest. mit Zinkstaub) ein Gemenge von Anilin und *p*-Toluidin, so daß also nicht der gemäß Patentschrift 95184 (C. 98. I. 541) durch Einw. von konz. Salzsäure der Schwefelsäure auf Anhydroformaldehydanilin darstellbare Anhydroamidobenzylalkohol vorliegt. Für das *i*-Anhydroformaldehydanilin wird die Formel $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH_2$, als wahrscheinlich bezeichnet. Das aus molekularen Mengen *o*-Toluidin und Formaldehyd in alkoh. Lsg. dargestellte ölige *Anhydroformaldehyd-o-toluidin* liefert analog wie die Anilinverb. *i*-Anhydroformaldehyd-*o*-toluidin, ein schwach gelbliches Pulver, das in kochendem W. dickflüssige Konsistenz annimmt und bei 110° völlig geschmolzen ist. Das *i*-Anhydroformaldehyd-*p*-xyloidin wird aus der Eg.-Lsg. durch Sodalsg. ausgefällt und von etwas als Nebenprod. entstandenen flüchtigem Öl durch Abtreiben mit W.-Dampf befreit, es ist ein schwach gefärbtes Pulver, das schon bei 85–90° schm.

Die *i*-Anhydroformaldehydbasen nehmen in saurer Lsg. noch ein Molekül Formaldehyd auf, aus *i*-Anhydroformaldehydanilin entsteht hierbei eine Base von der Zus. $C_{10}H_{10}N_2O$. Diese Basen werden durch Soda als voluminöser Nd. gefällt, der beim Kochen meist pulverig und leicht filtrierbar wird. In trockenem Zustande erhitzt, besitzen die Basen entweder keinen F. wie z. B. das aus *i*-Anhydroformaldehydanilin dargestellte Prod., oder einen erheblich höheren F. als die Ausgangsmaterialien. Wie diese sind sie in verd. Salzsäure l., werden aber durch überschüssige Salzsäure als salzsaure Salze gefällt. Bei der Darst. der neuen Basen kann man auch direkt die rohe essigsaure Lsg. der *i*-Anhydroformaldehydbasen mit Formaldehyd behandeln. Die erwähnten neuen Basen bilden in saurer Lsg. mit den substantiven Baumwollfarbstoffen Lacke von großer Schönheit und guter Säureechtheit.

Kl. 12_p Nr. 121866 vom 8/10. 99. [20/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung luftbeständiger Kohlensäurederivate des Indigweifs*. Durch Behandlung von Salzen des Indigweifs mit Chloriden der Kohlensäure, sowohl mit Phosgen als auch mit Chlorkohlensäureestern, gelangt man zu den bisher unbekanntenen Kohlensäurederivaten des Indigweifs, welche vollkommen luftbeständig sind, sich also ohne, daß Oxydation stattfindet, auf dem W.-Bad trocken lassen, während sie sich durch verseifende Mittel, z. B. Natronlauge, wieder in Indigweifs, bezw. dessen Salze zurückverwandeln lassen. Infolge dieses Verhaltens eignen sie sich sowohl zur Verwendung in der Küpenfärberei als auch insbesondere zum Indigodruck. Zur Darst. der genannten Verb. löst oder suspendiert man die Salze des Indigweifs — bezw. letzteres selbst in Ggw. von Alkalien, alkalischen Erden u. dergl. — und behandelt alsdann mit Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureestern. Kocht man das Rk.-Prod. aus Chlorkohlenäthylester und Indigweifsalkali mit A. aus, so hinterbleibt ein Ester von asbestartigem Aussehen, der, aus H. Aceton umkrystallisiert bei 257–259° schm.; aus der alkoh. Lsg. krystallisiert beim Erkalten ein zweiter Ester in feinen weißen Nadeln, F. 110–112°, welche in kaltem Aceton und Ä. zll. Aus den Mutterlauge erhält man durch Abdestillieren des A. einen rotgefärbten, amorphen Körper, der bis jetzt nicht krystallisiert und farblos erhalten werden konnte.

Kl. 12_q Nr. 121287 vom 21/7. 1900. [6/6. 1901].

Daniel Vorländer und Rudolf Freiherr von Schilling, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure*. Phenylglycin-*o*-carbonsäure wird erhalten, indem man *o*-Tolylglycin am Stickstoff nitrosiert, das entstandene Nitroso-*o*-tolylglycin oxydiert, wobei das Nitrosyl die stickstoffhaltige Seitenkette bei der Oxydation schützt, und aus der so erhaltenen Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure (F. 120°, identisch mit der, welche durch Nitrosierung der Phenylglycin-*o*-carbonsäure

erhalten wird) das Nitrosyl durch Reduktionsmittel oder alkoholische Salzsäure abspaltet und dadurch in Phenylglycin-o-carbonsäure überführt, was wesentlich ist, da die Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure nicht in derselben Weise wie Acylphenylglycin-o-carbonsäure direkt in Indoxyl oder Indoxylderivate übergeführt werden kann. Vor der Verwendung der letzteren S. hat die Nitrosylverb. aber den Vorteil, daß das Nitrosyl sich bei niederer Temperatur mit Tolylglycin vereinigt, und zwar ohne Nebenrkk. und ohne Zers. unter Kohlensäureabspaltung, welche beim Acetylieren und Benzoylieren des o-Tolylglycins eintritt. Die Oxydation des Nitroso-tolylglycins geht glatt nach folgendem Schema:



Kl. 12a. Nr. 121683 vom 31/7. 1900. [19/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 117471 vom 14/11. 99.; vgl. C. 1901. I. 349.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rb., Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylierten aromatischen Aminen. In analoger Weise, wie Ammoniak gemäß dem Hauptpatent, wirken auch primäre oder sekundäre Amine der Fettreihe auf die Schwefligsäureester der Phenole der Patentschrift 115335 von der Formel $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Me}$, worin R ein Radikal sowohl der Benzol- wie der Naphtalinreihe bedeuten kann, und welche sowohl aus den aromatischen Hydroxylverb., als auch aus den Amidoverbb. durch Einw. von Sulfiten erhalten werden können, unter B. der aromatischen Mono- u. Dialkylamine ein.

Das vorliegende, sich hierauf gründende Verf. der Überführung der Phenole in die aromatischen Mono- und Dialkylamine schließt sich daher eng an das des Patentes 117471 an, indem man das dort verwendete Ammoniumsulfid durch das Sulfit eines Amins u. das Ammoniak durch das Amin selbst ersetzt. Auch kann man in der Weise verfahren, daß man zunächst aus dem Phenol mittels irgend eines Sulfits, z. B. Natriumbisulfid, den Schwefligsäureester darstellt und dann den letzteren mit einem Amin behandelt.

Beschrieben ist die Darst. 1. der *Monomethylnaphtionsäure* durch Erhitzen von α_1 - α_2 -naphtolsulfosaurem Natrium mit *Monomethylaminsulfidlösung* u. *Monomethylaminlösung* im Autoklaven auf 150°. Es kann natürlich auch zuerst der Schwefligsäureester der Naphtolsulfosaure dargestellt und dieser durch Behandeln mit Monomethylamin in die Monomethylnaphtionsäure übergeführt werden. — 2. *Monomethyl- β_1 - β_3 -naphtylaminsulfosaure*, durch Erhitzen von β_1 - β_3 -naphtolsulfosaurem Natrium mit Monomethylaminsulfidlg. u. Monomethylaminlg. im Autoklaven auf 125°; das Salz derselben scheidet sich in Form von asbestähnlichen Krystallen ab. — 3. *Dimethyl-m-amidophenol*, durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethylaminsulfid- und Dimethylaminlg. im Autoklaven auf 125°; liefert beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid Rhodamin.

Kl. 22a. Nr. 119828 vom 1/2. 1901. [31/5. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Monoaxofarbstoffen aus Acetyl- β_1 -amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosaure. Rote bis blaurote Farbstoffe von großer Verwandtschaft zur Faser und sehr guter Säureechtheit werden erhalten, wenn man die Diazoverbb. der Naphtylamine auf die in der Amidogruppe acetylierte β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosaure einwirken läßt. Letztere S. erhält man, wenn man eine mäßig w. Lsg. des Natriumsalzes der β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosaure mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid versetzt.

Im Gegensatz zur β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosaure ist diese S. leicht in W. l. und wird auch von h. A. in merklichen Mengen aufgenommen. Während die Lsg. der Salze der nicht acetylierten S. bekanntlich eine schön violette Fluoreszenz zeigen, fluoreszieren diejenigen der acetylierten S. nicht. Das Natriumsalz dieser S. ist sll. in W., läßt sich jedoch aussalzen. Das Barium- u. Calciumsalz zeigen eine mittlere

Löslichkeit; sie können aus W. umkristallisiert werden. Im Gegensatz zu der nicht acetylierten S., welche bekanntlich eine charakteristische Diazoverb. liefert, die beim Behandeln mit Sodalslg. eine intensive Färbung giebt, bleibt diese S. bei der Einw. salpetriger S. unverändert.

Kl. 22 a. Nr. 121226 vom 1/2. 1900. [4/6. 1901].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus Diazosulfonaphtolsulfosäuren*. Die durch Einlaufenlassen der Diazoverbb. von Amidonaphtolsulfosäuren in eine neutrale oder schwach essigsäure Lsg. der berechneten Menge Natriumsulfit erhaltenen Diazosulfonaphtolsulfosäuren liefern mit Tetrazoverbb. von p-Diaminen (Benzidin, Dianisidin) einfache oder gemischte Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle leicht und sehr gleichmäßig, zum Teil in sehr reinen Nüancen, anfärben. Dabei hat sich gezeigt, dafs sich die Diazosulfonaphtolsulfosäuren mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine auch zu leicht weiter kombinierbaren Zwischenprodd. vereinigen lassen.

Kl. 22 a. Nr. 121421 vom 25/1. 1900. [1/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure in Endstellung*. Die durch Vereinigung der Diazoverb. des Acidyl-p-phenylendiamins mit α_1 -Naphtylamin- β_3 - oder - β_4 -sulfosäure erhaltenen Amidoazofarbstoffe werden weiter diazotiert, mit einem zweiten Molekül einer dieser SS. vereinigt, nochmals weiter diazotiert u. mit β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure gekuppelt, worauf zum Schlufs die Acidylgruppe abgespalten wird. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in sehr klaren blauen Nüancen von hoher Lichtechtheit und sind auch vorzüglich für Halbwolle geeignet.

Kl. 22 a. Nr. 121867 vom 31/1. 1900. [20/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121421 vom 25/1. 1900; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure in Endstellung*. Das Verf. des Hauptpatents wird, ohne den Effekt wesentlich zu ändern, dahin abgeändert, dafs man an Stelle der daselbst verwendeten Diazoverb. des Acidyl-p-phenylendiamins andere Diazoverbb. mit α_1 -Naphtylamin- β_3 - oder β_4 -sulfosäure, bezw. α -Naphtylamin selbst zu einem Amidoazofarbstoff vereinigt, diesen weiter diazotiert, mit einem zweiten Molekül einer dieser SS., bezw. α -Naphtylamin kombiniert, nochmals weiter diazotiert u. mit β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure kuppelt. — Von den nach dem Verf. des Patents 114248 (vgl. C. 1900. II. 997) erhältlichen sekundären Disazofarbstoffen, welche zwar ebenfalls die β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure als Endkomponente, dagegen statt zweier Moleküle CLEVE'scher SS. nur ein Molekül dieser SS. in Mittelstellung enthalten, zeichnen sich diese Trisazofarbstoffe durch ihre erheblich blauerer Nüancen u. eine höhere Lichtechtheit aus.

Kl. 22 a. Nr. 121868 vom 10/2. 1900. [20/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121421 vom 25/1. 1900;
vgl. I. Zus.-Pat. 121467, vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit in der Amidogruppe substituierten Derivaten der β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure in Endstellung*. Ohne wesentliche Änderung des Effekts läfst sich in dem Verf. des Haupt- u. des I. Zusatzpatents die β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure durch in der Amidogruppe substituierte Derivate dieser S. ersetzen. Als solche kommen in Betracht: Die Alkyl- u. Alhyl-derivate, die Acetylverb. und das Glycin dieser S. In der Patentschrift 95624 (vgl. C. 98. I. 816) sind bereits sekundäre Disazofarbstoffe mit einer substituierten β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfosäure in Endstellung beschrieben. Vor diesen Disazofarbstoffen zeichnen sich

die nach dem vorliegenden Verf. hergestellten Trisazofarbstoffe durch schönere blaue Nüancen u. eine gröfsere Lichtechtheit aus.

Kl. 22 a. Nr. 121438 vom 24/6. 98. [7/6. 1901].

Zus.-Pat. zu Nr. 109424 vom 2/4. 98.; vgl. C. 1900. II. 298.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus m-Phenyl-, bezw. m-Toluyldiamin*. Besonders wertvolle schwarze, an Stelle der grünstichigblauen Farbstoffe des Hauptpatents, werden erhalten, wenn man in dem Verf. desselben die dort benutzte Toluyldiaminsulfosäure durch die äquivalente Menge m-Phenyl-, bezw. Toluyldiamin ersetzt.

Kl. 22 a. Nr. 121667 vom 2/11. 98. [12/6. 1901].

Farbwerk Mühlheim, vorm. **A. Leonhardt & Co.**, Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Baumwolle mittels α_1 - α_2 -Naphtyldiamin*. Disazofarbstoffe, welche sich vom α_1 - α_2 -Naphtyldiamin ableiten, werden erhalten, wenn Farbstoffe des Typus $C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha_1)NH_2 \\ (\alpha_2)N=N-X \end{matrix}$ (wo $X \alpha_1$ - α_2 -, β_1 - β_2 - oder β_1 - β_3 Naphtolsulfosäuren bedeutet) diazotiert und in konz. Lsg. bei Ggw. von Salz mit α_1 -Naphtylamin- β_2 - oder β_1 -monosulfosäure kombiniert werden. Durch das Arbeiten in konz. Lsg. bei Ggw. von Salz erreicht man, dafs die Farbstoffe sich unmittelbar nach ihrer B. ausscheiden, was für das Verf. wesentlich ist. Man arbeitet beispielsweise wie folgt.

Der aus molekularen Mengen p-Amidoacetnaphtalid und α -Naphtol- β_2 -sulfosäure erhaltene u. durch Kochen mit Natronlauge verseifte Farbstoff wird aus der alkal. Lsg. durch Salzsäure in fein verteilter Form ausgefällt u. durch allmählichen Zusatz von Nitrit in stark angesauerter Fl. diazotiert. Die braune Diazoverb. wird hierauf abfiltriert, mit Kochsalz zu einem Brei verrührt, die frei Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft und eine dem verbrauchten Nitrit entsprechende Menge des Natronsalzes der CLEVE-S. in konz. wss. Lsg. zugesetzt. Nach längerem Rühren in der Kälte ist der Farbstoff fertig gebildet; er wird abfiltriert und zur Reinigung in kochendem W. unter Zusatz von Soda gelöst und wieder ausgesalzen. Die Mutterlaugen zeigen eine dunkelrote Färbung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau; durch Diazotierung und Entw. mit β -Naphtol auf der Faser erhält man ein reines und echtes Blau. In analoger Weise wird unter Anwendung anderer Naphtolsulfosäuren verfahren.

Kl. 22 b. Nr. 121155 vom 19/7. 1900. [1/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 111866 vom 22/8. 99.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Alkylamidoanthrachinonsulfosäuren*. Gemäfs Patentschrift 111866 lassen sich die Dialkylamidoanthrachinone durch Behandeln mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder sonstigen Nitrierungsmitteln in Nitrokörper überführen. Es wurde nun gefunden, dafs auch Sulfosäuren von Alkylamido-(Alkylido-)anthrachinonen, und zwar sowohl diejenigen der Dialkylamidoanthrachinone als auch solche von Monoalkylamidoanthrachinonen beim Nitrieren Nitroderivate liefern. Diese Nitroprod. sind wasserlösliche Körper, welche sowohl direkt als Farbstoffe Verwendung finden, als auch in verschiedenster Richtung als Ausgangsmaterialien zur Darst. neuer wertvoller Farbstoffe dienen können. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des Nitroproduktes:

1. aus β -Anilidoanthrachinonmonosulfosäure (Pat. 113011, vgl. C. 1900. II. 464),
2. aus α -p-Toluidoanthrachinonsulfosäure, welche durch Sulfieren des durch Kondensation von α -Nitroanthrachinon mit p-Toluidin dargestellten α -p-Toluidoanthrachinons erhalten wird. Sie stellt in trockenem Zustande ein schokoladebraunes Pulver dar, welches in W. und Eg. leicht, in A. mit kirschroter Farbe zll., in Bzl. fast unl. ist. Die kirschrote Farbe der wss. Lsg. ändert sich auf Zusatz von Alkalien

und Alkalicarbonaten nicht merklich. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. Chromgebeizte und ungebeizte Wolle färbt sie in bläulich roten Nüancen an,

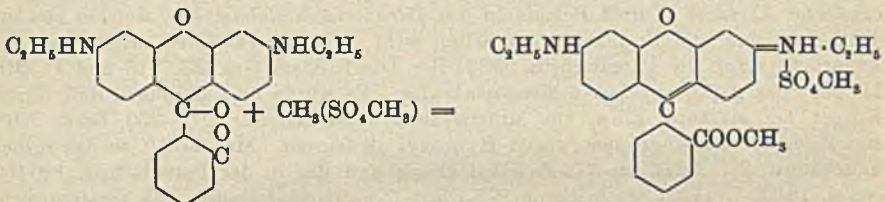
3. aus *1,5-Di-p-toluidoanthrachinonsulfosäure* erhalten gemäß Beispiel 1. der Patentschrift 108274 (vgl. C. 1900. I. 1081).

Kl. 22b. Nr. 121200 vom 28/5. 99. [3/6. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Alkylierung von Dialkylrhodaminen. Die bekannte Überführung der Dialkylrhodamine in die *Dialkylrhodaminalkylester (Rhodamin 6 G)* (mittels Alkohols und Säure oder mittels Halogenalkyl) läßt sich auch durch Einw. des *p-Toluolsulfosäurealkylesters* auf die Dialkylrhodaminbase erreichen, eine B. von Trialkylrhodamin wird dabei nicht bewirkt.

Kl. 22b. Nr. 121201 vom 20/5. 99. [3/6. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Alkylierung von Dialkylrhodaminen. Die bekannte Überführung der Dialkylrhodamine in die *Dialkylrhodaminalkylester* (vgl. vorstehend) läßt sich auch durch Einw. der *Alkylester von Alkylschwefelsäuren*, z. B. des *Methylesters der Methylschwefelsäure (Dimethylsulfat)* mit oder ohne Zusatz von Alkali auf die Dialkylrhodaminbase erreichen. Eine B. von Tri-, bezw. Tetraalkylrhodaminen wird auch hier nicht bewirkt. Die Einw. der Alkylschwefelsäurealkylester auf Dialkylrhodaminbase verläuft nach der Gleichung:



Kl. 22b. Nr. 121528 vom 4/11. 98. [5/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 109261 vom 18/10. 98.;

vgl. I. Zus.-Pat. 120898; C. 1901. I. 1255.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. In dem Verf. des Hauptpatents können die dort genannten Halogensubstitutionsprodd. der dialphylierten Diamidoanthrachinone auch durch das *Tetrabrom-1-5-diamidoanthrachinon* der franz. Patentschrift 292271 ersetzt werden, indem man dies mit primären aromatischen Aminen in Rk. bringt. Die neuen Prodd. sind im allgemeinen nicht direkt zum Färben anwendbar, sie können jedoch durch Sulfierung leicht in wertvolle, wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden, welche sowohl gebeizte als auch ungebeizte animalische Faser in lebhaften blauen bis grünen Tönen verschiedener Nüance anfärben. Die Färbungen zeigen einen hervorragenden Grad von Walk- und Lichtechtheit. Die Prodd. aus Tetrabromdiamidoanthrachinon und Anilin, bezw. *p-Toluidin* stellen stahlblaue (event. spielförmige) Krystalle dar; das aus *p-Phenylendiamin* ist ein kristallinischer Körper.

Kl. 22b. Nr. 121684 vom 16/12. 98. [11/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 116546 vom 19/10. 98.; vgl. C. 1901. I. 75.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen. In gleicher Weise wie die Kondensationsprodd. aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoanthrachinonen und aromatischen Aminen lassen sich gemäß dem Verfahren des Hauptpatents auch die Kondensationsprodd. der vorstehenden Patentschrift 121528 durch Behandeln mit

den im Hauptpatent genannten Sulferungsmitteln in Sulfosäuren überführen. Die so erhaltenen Sulfosäuren färben sowohl chromgebeizte als auch ungebeizte Wolle meist in blauen bis grünblauen Tönen an; das Färben der ungebeizten Wolle in saurem Bade u. nachträgliche Behandlung mit Metallbeizen liefert ähnliche Resultate.

Kl. 22^b. Nr. 121685 vom 2/4. 99. [8/6. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 116546 vom 19/10. 99.;

vgl. I. Zus.-Pat. 121684 vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen*. In gleicher Weise wie die Kondensationsprodd. aus halogensubstituierten Dialdehyldiamidoanthrachinonen und aromatischen Aminen lassen sich auch die Farbstoffe, welche gemäfs der Patentschrift 120898 (vgl. C. 1901. I. 1255) aus dem durch Behandeln von 1,5-Diamidoanthrachinon oder rohem Diamidoanthrachinon mit Chlor erhaltenen, in Eg. wl. Chlorsubstitutionsprodd. und primären aromatischen Aminen entstehen, gemäfs dem Verf. des Hauptpatents durch Behandlung mit den dort genannten Sulferungsmitteln in Sulfosäuren überführen, welche letztere chromgebeizte Wolle in grünblauen bis grünen Tönen anfärben. Das Färben der ungebeizten Wolle in saurem Bade und nachträgliche Behandlung mit Metallbeizen liefert ähnliche Resultate.

Kl. 22^b. Nr. 121686 vom 30/11. 1900. [10/6. 1901].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung hydr-oxylierter Akridine*. Durch Behandeln des Tetraamidoditolylmethans, welches aus m-Toluyldiamin und Formaldehyd erhalten wird, mit Mineralsäuren erhält man bekanntlich (vergl. die Patentschrift 52324 Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 715 und C. 90. II. 864) das 2·7-Diamido-3·6-dimethylakridin. Es wurde nun gefunden, dafs dieser Körper bei stärkerer Einw. von Mineralsäuren (Erhitzen auf 180–200, bezw. 220°) successive die Amidogruppen gegen Hydroxyl austauscht. Man erhält so das bisher unbekannte 2·7-Amidooxy-3·6-dimethylakridin und das in der Patentschrift 120466 (vergl. 1901. I. 1130) beschriebene 2·7-Dioxy-3·6-dimethylakridin. Es versteht sich, dafs man bei der Herst. dieser Körper direkt vom Tetraamidoditolylmethan ausgehen und die Ringschließung und Ammoniakabspaltung in einer Operation vereinigen kann. Das erstere krystallisiert in gelbbraunen Nadeln. Es löst sich in verd. Mineralsäuren leicht in der Wärme mit gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluoreszenz, in verd. Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe. Das Natronsalz ist z. swl. und wird aus der wss. Lsg. durch Kochsalz amorph gefällt. In A. löst sich das Amidooxyakridin mit gelbbrauner Farbe und prachtvoll dunkelgrüner Fluoreszenz). Der Farbstoff färbt tanningebeizte Baumwolle sowie Leder grünlich gelb.

Kl. 22^b. Nr. 121836 vom 18/12. 1900. [15/6. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer alkalischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Ersetzt man in dem Verf. der Patentschrift 88085 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 821 u. C. 96. II. 1144) die mit den Hydro-sulfosäuren zu kondensierenden Sulfosäuren alkylierter aromatischer Amine durch m-Chlordiäthyl- oder m-Chlordimethylanilin, so erhält man an Stelle derartigen typischen Säurefarbstoffe kräftig neutral färbende, wertvolle blaue Wollfarbstoffe.

Kl. 22^c. Nr. 121610 vom 11/7. 99. [6/6. 1901].

Friedrich Schaar-Rosenberg, Lübeck, *Verfahren zur Darstellung blauer Beizenfarbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen*. Nitrosodialkyl-m-amidophenolchlorhydrat wird in essigsaurer Lsg. mit Aminsalzen (Chlorhydraten) oder Phenolen oder deren Derivaten der Benzolreihe (Anilinchlorhydrat, p-Amidophenol, Pyrogallol, Salicylsäure oder dgl.) mit Ausschluß derjenigen Amidophenolderivate, welche eine Carboxyl-

gruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten, erhitzt. Die erhaltenen Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle rein blau. Auch durch Erhitzen von Nitrosodimethyl-m-amidophenolchlorhydrat allein in essigsaurer Lösung wird, nur in etwas längerer Zeit, ein Farbstoff von wesentlich gleichen Eigenschaften wie die obigen erhalten.

Kl. 22a. Nr. 121462 vom 1/11. 1900. [7/6. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs*. Das gemäß der Patentschrift 113515 (vgl. C. 1900. II. 796) beim Verschmelzen mit Schwefel u. Schwefelalkali einen grünschwarz färbenden Farbstoff liefernde Dinitrochloridphenylamin bestimmter Konstitution liefert einen violettschwarz färbenden Farbstoff, wenn die Einw. von Schwefel und Schwefelalkali in einer siedenden wss. Lsg. erfolgt.

Kl. 22a. Nr. 121463 vom 27/11. 1900. [7/6. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines direkt färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus Azimidonitrobenzol*. Unterwirft man Azimidonitrobenzol der Schwefel-Schwefelalkalischmelze, so wird ein Farbstoff erhalten, welcher auf ungebeizter Baumwolle kräftige olive Töne von bemerkenswerter Echtheit erzeugt.

Kl. 22a. Nr. 121687 vom 9/6. 1900. [8/6. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen aus Dinitrophenylamidooxynaphtoësäuren*. Kondensiert man Amido- α -, bzw. - β -oxynaphtoësäure mit 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol, so erhält man Dinitrophenylamidooxynaphtoësäure, welche vorgebeizte Wolle braun färben. Verschmilzt man diese Zwischenprodukte mit Schwefel und Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Substanzen, so erhält man Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle bräunlichrot anzufärben. Durch Nachbehandeln dieser Färbungen mit Kupfer-, bzw. Chromsalzen wird der Ton mehr oder minder nach braun hin verändert. Man kann die Nuancen u. Stärke der Farbstoffe durch Veränderungen in den Mengenverhältnissen der Schmelzengredienzen, der Schmelztemperatur u. der Zeit des Erhitzens abändern.

Kl. 22a. Nr. 122047 vom 29/11. 98. [20/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen*. Wird das Verf. gemäß Patentschrift 113335 (vergl. C. 1900. II. 656) in Ggw. von Zink oder Zinkverbb. ausgeführt, so wird die B. braun färbender Nebenprodd. vermieden, u. die entstehenden Rohschmelzen färben als solche bereits Baumwolle direkt in licht- u. alkaliechten violetten Nuancen, so daß die Reinigungsoperationen gemäß Patentschrift 113335 fortfallen. Die Prodd. sind zum Unterschied von denjenigen genannter Patentschrift schon ohne Zusatz von Schwefelalkali in W. l.

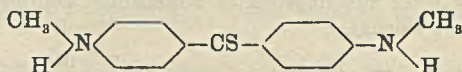
Kl. 22a. Nr. 121688 vom 25/1. 99. [12/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe*. Die bei dem Verf. gemäß Patentschrift 48731 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. Ref. 788 u. C. 90. I. 416) sich ergebenden alkalilösl. Nebenprodd. sauren Charakters, welche sich nach Abscheidung der Rhodaminbase aus der Rohschmelze in der alkal. Mutterlauge vorfinden und durch SS. ausgeschieden werden können, ergeben Farbstoffe, welche tannierte Baumwolle in schönen gelben Tönen anfärben, wenn man sie, zweckmäßig nach vorausgegangener Einw. von Alkali, mit alkoh. Salzsäure behandelt. Die Wirkung des Alkalis besteht u. a. darin, daß es noch vorhandenes Rhodamin zerstört.

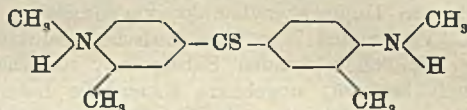
Kl. 22. Nr. 121837 vom 21/7. 1900. [15/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter bis violetter basischer Farbstoffe*. In gleicher Weise wie die Aldehyde sich mit *Methylketol* (α -Methylindol, E. FISCHER, LIEBIG's Ann. 242. 372 ff.) leicht kondensieren, verbinden sich auch gewisse, dort nicht genannte Ketone der aromatischen Reihe, nämlich diejenigen vom Typus des *p*-Diamidobenzophenons in Ggw. von Mineralsäuren leicht und glatt zu wertvollen u. klaren, roten bis violetten basischen Farbstoffen. An Stelle der Ketone können auch die entsprechenden Thioketone, bezw. Auramine verwendet werden. Ebenso kann man an Stelle der Ketone auch die entsprechenden Hydrole mit Methylketol kondensieren und die hierbei zunächst entstehenden Leukoverbb. zu Farbstoffen oxydieren. Folgende Prodd. sind besonders gute Ausgangsmaterialien:

1. *p*-Diamidobenzophenon, 2. Tetramethyldiamidobenzophenon, 3. Tetraäthyl-diamidobenzophenon, 4. Tetramethyldiamidothiobenzophenon, 5. Tetraäthyl-diamidothiobenzophenon (4. u. 5. darstellbar z. B. nach dem Verf. der Patentschrift 57 963 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 91. R. 845 und C. 91. II. 888) oder aus den entsprechenden Auraminen auf die Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2857 oder 3267 angegebene Weise), 6. das Thioketon der Formel:



[darstellbar aus den Auraminen der Patentschrift 68 011 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. R. 563 und C. 93. II. 311) auf die Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2857 oder 3267 angegebene Weise], 7. das Thioketon der Formel:



(darstellbar aus den Auraminen G des Handels auf die Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2857 oder 3267 angegebene Weise), 8. das Auramin des Handels, 9. das Auramin der Patentschrift 68 011, 10. das Auramin G des Handels, 11. Tetramethyl-diamido-benzhydrolyd, 11. Tetraäthyl-diamidobenzhydrolyd.

Kl. 30 i. Nr. 121578 vom 27/8. 99. [20/6. 1901].

Vincenzo Cervello, Palermo, *Verfahren zur Verflüchtigung von Desinfektionsmitteln (Heilmitteln) in bestimmten Mengenverhältnissen*. Die Verdampfung der betreffenden Mittel wird auf einem mit Rückfluskkühler versehenen Wasserbade vorgenommen, um eine bestimmte Menge des Mittels in einem bestimmten Zeitraum unter Vermeidung der Vermischung des Wasserdampfes mit dem Mittel zu verflüchtigen.

Kl. 30 i. Nr. 121656 vom 22/11. 98. [10/6. 1901].

Max Emmel, München, *Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender Quecksilbersatzpräparate*. Quecksilbersalze, wie Quecksilbercyanid, Quecksilberoxycyanid, Quecksilberparaphenolsulfonat werden mit einfachen oder doppelkohlensaurigen Alkalien vermischt; hierdurch wird eine außerordentlich leichte Löslichkeit dieser Salze in W. erreicht, ohne daß die Mischungen beim Sterilisieren von Instrumenten mit denselben letztere angreifen.